Substitutionsreaktionen unter UV-Lichtanregung an Carbonylverbindungen der 5., 6. und 8. Nebengruppe durch ungesättigte Systeme

und

Zur Kenntnis neuer Cyclopentadienyl-Halogen-Komplexe des Vanadins und Chroms

Peter Kuzel

1962

Substitutionsreaktionen unter UV-Lichtanregung an Carbonylverbindungen der 5., 6. und 8. Nebengruppe durch ungesättigte Systeme

und

Zur Kenntnis neuer Cyclopentadienyl-Halogen-Komplexe des Vanadins und Chroms

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Peter Kuzel

aus

Teplitz-Schönau

1962

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Berichterstatter: Prof. Dr. E. O. Fischer

Tag der mündlichen Prüfung: 16. MAI 1962

Satz u. Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1959 bis Januar 1962 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Ernst Otto Fischer,

gilt mein aufrichtiger Dank für viele wertvolle Anregungen, für die vielseitige Förderung, die er mir und meiner Arbeit zuteil werden ließ, und vor allem für die angenehme und persönlich gehaltene Art der Zusammenarbeit.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg schulde ich Dank für die Überlassung des Arbeitsplatzes und der Institutseinrichtungen.

Herrn Dr. H. P. Fritz danke ich herzlich für die Auswertung und Interpretation der zahlreichen Infrarot-Spektren. Herrn Dipl. Chem. H. Keller bin ich für Aufnahme und Diskussion der NMR-Messungen zu Dank verpflichtet.

Inhaltsübersicht

Seite

EINLEITUNG 1

ALLGEMEINER TEIL 3

I. π-Komplexbildung des Butadiens(1.3) und anderer Diene(1.3) mit Metallcarbonyl-Resten 3

1. Einführung 3

2. UV-Lichtbestrahlung als Anregungsmittel für Carbonyl-Verbindungen 5

3. Untersuchungen am Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl . 7

a. Cyclopentadienyl-vanadin(I)-cyclohexadien(1.3)-dicarbonyl 8

α. Umsetzung unter thermischen Reaktionsbedingungen . . 8

β. Umsetzung mittels Anregung durch UV-Licht 9

b. Cyclopentadienyl-vanadin(I)-butadien(1.3)-dicarbonyl 10

c. Cyclopentadienyl-vanadin(I)-2.3-dimethyl-butadien(1.3)-dicarbonyl 12

d. Eigenschaften, Struktur und Bindungsverhältnisse der Cyclopentadienyl-vanadin-dien-dicarbonyl-Komplexe 12

e. Weitere Versuche am Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl 16

4. Bis-butadien(1.3)-molybdän(0)-dicarbonyl 18

a. Darstellung von Bis-butadien(1.3)-molybdän-dicarbonyl . . 18

b. Eigenschaften und Struktur 20

5. Derivate des Di-kobalt-octacarbonyls 21

a. Bis-[butadien(1.3)-kobalt-dicarbonyl] 22

b. Bis-[2-methyl-butadien(1.3)-kobalt-dicarbonyl] 23

c. Eigenschaften der dimeren Dien-kobalt-dicarbonyle 25

d. Zur Frage des räumlichen Aufbaus der Verbindungen . . . 28

6. Kernresonanzuntersuchungen an den Olefin-Komplexen 30

7. Eine neuartige Di-benzol-chrom-Synthese unter UV-Bestrahlung 34

II. π-Cyclopentadienyl-π-crotyl-chrom(II)-dicarbonyl 37

1. Umsetzung von Bis-[cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl] mit Butadien(1.3) 37

2. Strukturuntersuchungen 39

III. Zur π-Komplexbildung des Äthylens: Darstellung von Mesitylen-chrom-äthylen-dicarbonyl und Auffindung eines Cyclopentadienyl-chrom-dinitrosyl-carbonyl-Kations 43

1. Über das Wesen der Metall-Olefin-Bindung 43

Seite

2. Mesitylen-chrom(0)-äthylen-dicarbonyl 46
a. Darstellung von $C_6H_3(CH_3)_3CrC_2H_4(CO)_2$ 47
b. Eigenschaften und Strukturuntersuchungen 49
3. Komplexbildungsversuche am Cyclopentadienyl-chrom-dinitrosyl-chlorid 51
a. Mit Äthylen 52
b. Mit Kohlenmonoxyd 53
IV. Cyclopentadienyl-Halogen-Komplexe des Vanadins und Chroms . 55
A. Komplexe des Vanadins 55
1. Decarbonylierung von Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl mittels Chlor und Brom 56
a. Darstellung von Cyclopentadienyl-vanadin(IV)-trichlorid und -tribromid 56
b. Eigenschaften und Reaktionen der Trihalogenide 57
c. Physikalisch-chemische Untersuchungen und Bindungsvorstellungen 58
2. Di-cyclopentadienyl-vanadin(III)-monochlorid 60
a. Darstellung 60
b. Eigenschaften und Struktur 62
3. Versuche zur Polymerisation von Äthylen mit Cyclopentadienyl-vanadin-halogeniden als Katalysatoren 64
B. Komplexe des Chroms 65
1. Umsetzung von Bis-[cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl] mit Allylbromid 65
2. Cyclopentadienyl-dihalogen-Komplexe mit sechsfach koordiniertem Chrom(III) 66
3. Deutung der Versuchsergebnisse 69

EXPERIMENTELLER TEIL 71
1. Darstellung von $C_5H_5V(CO)_4$ als Ausgangsmaterial 71
a. $V(C_5H_5)_2$ 71
b. $C_5H_5V(CO)_4$ 71
2. Darstellung von $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$ 72
a. Thermische Reaktion 72
b. Umsetzung unter UV-Anregung 72
3. Darstellung von $C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$ 74
4. Darstellung von $C_5H_5VC_6H_{10}(CO)_2$ 76
5. Umsetzung von $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$ mit Kohlenmonoxyd 76
6. Umsetzung von $C_5H_5V(CO)_4$ mit 2-Methyl-butadien(1.3) 76

Seite

7. Umsetzung von $C_5H_5V(CO)_4$ mit Benzol 77
8. Umsetzung von $C_5H_5V(CO)_4$ mit Cyclopentadien(1.3) 77
9. Darstellung von $(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$ 77
   a. Aus $Mo(CO)_6$ 77
   b. Aus $C_6H_3(CH_3)_3Mo(CO)_3$ 78
10. Darstellung von $[C_4H_6Co(CO)_2]_2$ 78
11. Darstellung von $[C_5H_8Co(CO)_2]_2$ 80
12. Darstellung von Di-benzol-chrom aus dem System $CrCl_3/C_6H_6/C_2H_5MgBr$ 81
13. Umsetzung von $CrCl_3$ mit Benzol/C_2H_5MgBr 82
14. Darstellung von $C_5H_5CrC_4H_7(CO)_2$ 82
15. Darstellung von s-$C_6H_3(CH_3)_3CrC_2H_4(CO)_2$ 83
16. Darstellung von $[C_5H_5Cr(NO)_2CO]PF_6$ 84
   a. Verbesserte Darstellung von $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$ 84
   b. $[C_5H_5Cr(NO)_2CO]PF_6$ 85
17. Darstellung von $C_5H_5VCl_3$ 86
18. Darstellung von $C_5H_5VBr_3$ 87
19. Umwandlung von $C_5H_5VCl_3$ in $C_5H_5VOCl_2$ 88
20. Umwandlung von $C_5H_5VCl_3$ in $C_5H_5VBr_3$ 88
21. Darstellung von $(C_5H_5)_2VCl$ 88
   a. Aus VCl_4 und 3 NaC_5H_5 88
   b. Aus $V(C_5H_5)_2$ 89
22. Versuche zur Polymerisation von Äthylen mittels Cyclopentadienyl-vanadin-halogeniden 90
   a. System $C_5H_5VOCl_2/AlBr_3$ 90
   b. System $(C_5H_5)_2VCl_2/Al(C_2H_5)_3$ 90
23. Darstellung von Chrom-Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung $C_5H_5CrBr_2 \cdot$Donor 91
   a. Umsetzung von $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ mit Allylbromid 91
   b. Darstellung von $C_5H_5CrBr_2 \cdot OC_4H_8$ 91
   c. Darstellung von $C_5H_5CrBr_2 \cdot P(C_6H_5)_3$ 92
   d. Darstellung von $C_5H_5CrBr_2 \cdot NC_5H_5$ 92
   e. Thermische Abspaltung von Tetrahydrofuran aus $C_5H_5CrBr_2 \cdot OC_4H_8$ 93
24. Darstellung von Chrom-Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung $C_5H_5CrJ_2 \cdot$Donor 93
   a. Umsetzung von $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ mit Allyljodid 93

Seite

b. Darstellung von $C_5H_5CrJ_2 \cdot OC_4H_8$ 93
c. Darstellung von $C_5H_5CrJ_2 \cdot P(C_6H_5)_3$ 94

ZUSAMMENFASSUNG 95

Literaturverzeichnis 99

EINLEITUNG

Seit der Entdeckung des Nickeltetracarbonyls im Jahre 1888 durch MOND und LANGER [1] hat das Kohlenmonoxyd als Komplexligand stetig größere Bedeutung erlangt. In den folgenden Jahrzehnten wurde zunächst das System der reinen Metallcarbonyle weiter ausgebaut. Auf die Auffindung der Carbonyle des Eisens und Kobalts folgte die Darstellung der Hexacarbonylverbindungen der Metalle der 6. Nebengruppe. Erst 1954 konnte mit dem dimeren Mangan-pentacarbonyl die Lücke in der 7. Nebengruppe geschlossen werden [2]. In jüngster Vergangenheit erfolgte eine neuerliche Erweiterung durch die Entdeckung des lange vergeblich gesuchten Vanadin-hexacarbonyls [3]. Für dieses wurde wider Erwarten monomere Struktur gefunden; es stellt somit das bisher einzige paramagnetische Metallcarbonyl dar.

Die Metallcarbonyle erfreuten sich schon bald nach ihrer Entdeckung nicht nur großen theoretischen Interesses, wie dies durch die niedere Oxydationsstufe des Zentralmetalls und die Frage nach der Bindungsart des Kohlenmonoxyds bedingt war, sondern sie erwiesen sich darüber hinaus als sehr wertvolle Ausgangsverbindungen für die präparative Chemie. Zeigte sich doch, daß das Kohlenmonoxyd in ihnen einer ganzen Reihe von Austauschreaktionen zugänglich ist und auf diese Weise die Einführung anderer Liganden ermöglicht. Von den zahlreichen Umsetzungen dieser Art, um deren Erforschung sich vor allem W. HIEBER verdient gemacht hat, sei hier die sogenannte "Basenreaktion" erwähnt, die zu den Carbonylwasserstoffen und deren Metallderivaten führt, ferner die Umsetzung mit Halogen zu Carbonylhalogeniden, die Reaktion mit Thioverbindungen, die Substitution von Kohlenmonoxyd durch Stickstoffbasen, Cyanide, Isonitrile, substituierte Phosphine, Arsine und Stibine sowie durch das Nitrosyl-Kation [4].

Im letzten Jahrzehnt führte die intensive Forschung auf dem Gebiet der Metall-π-Komplexe, die ihre entscheidenden Impulse durch die Entdeckung des Ferrocens [5] und des Di-benzol-chroms [6] erfuhr, zur Auffindung einer Reihe von gemischten Metall-carbonylverbindungen, die ebenfalls die 6 π-Elektronensysteme des Cyclopentadienyl-Anions bzw. des Benzols als Liganden enthalten.

Für die Klasse der Monocyclopentadienyl-metall-carbonyle finden sich Vertreter in der 5. bis 8. Nebengruppe. Ihre Darstellung erfolgt teils aus den entsprechenden, reinen Carbonylen, teils aus den Metall-di-cyclopentadienylen. Wie bei den reinen Metallcarbonylen - mit Ausnahme des Vanadin-hexacarbonyls - scheint auch hier das beherrschende Bauprinzip die Auffüllung der Elektronenschale des Zentralatoms bis zur Edelgaskonfiguration zu sein: ungerade Ordnungszahl des Metalls bedingt monomere Struktur, während bei gerader Ordnungszahl dimere Komplexe resultieren. Damit liegen bei dieser Verbindungsklasse die Verhältnisse gerade umgekehrt wie bei den reinen Carbonylen, was durch die Einwertigkeit des Zentralmetalls verursacht wird [7,8].

6gliedrige Aromaten in Kombination mit Kohlenmonoxyd liegen als Liganden vor allem in den Aromaten-metall-tricarbonylen der 6. Nebengruppe vor, die man aus den Hexacarbonylen durch Umsetzung mit Benzol und seinen Abkömmlingen erhält [7,8].

In den letzten Jahren zeigte es sich, daß auch die π-Elektronensysteme von Olefinen in der Lage sind, Kohlenmonoxyd in Carbonylverbindungen zu substituieren. Dabei waren es in erster Linie cyclische Polyolefine, die eine recht gute Reaktionsbereitschaft für die Ausbildung von Olefin-metall-carbonyl-Komplexen bewiesen [8,9].

Thema der vorliegenden Arbeit war es, diese Substitution von Carbonylgruppen durch ungesättigte Systeme auch auf acyclische 1.3-Diene auszudehnen, wobei vor allem die Komplexbildung des Butadiens(1.3) mit einer Reihe von gemischten und reinen Carbonylen untersucht werden sollte. Die Substitutionsversuche wurden mit Äthylen als Beispiel eines Monoolefins fortgesetzt. Ein weiterer Teil beschäftigt sich mit der Einwirkung von Halogenierungsmitteln auf Cyclopentadienyl-metall-carbonyle und mit der Darstellung von Cyclopentadienyl-metall-halogeniden des Vanadins und Chroms.

ALLGEMEINER TEIL

I. π-Komplexbildung des Butadiens(1.3) und anderer Diene(1.3) mit Metallcarbonyl-Resten

1. Einführung

Der erste Vertreter der Klasse der Olefin-Metall-Carbonylkomplexe wurde bereits im Jahre 1930 von REIHLEN u. Mitarbeitern synthetisiert. Sie erhielten durch Umsetzung von Eisenpentacarbonyl mit Butadien im Einschlußrohr bei erhöhter Temperatur das flüssige Butadien-eisen-tricarbonyl, $C_4H_6Fe(CO)_3$ [10]. Ziel der damaligen Untersuchungen war es, Klarheit über die Frage zu gewinnen, ob das Kohlenmonoxyd im Eisenpentacarbonyl über die Kohlenstoff- oder über die Sauerstoffatome gebunden sei. REIHLEN glaubte in der Bildung des $C_4H_6Fe(CO)_3$ einen Beweis für Eisen-Kohlenstoff-Bindungen im Eisenpentacarbonyl gefunden zu haben, und formulierte die Butadienverbindung versuchsweise ebenfalls mit zwei Eisen-Kohlenstoff-σ-Bindungen, ausgehend von den endständigen Kohlenstoffatomen des Olefins, welches im Komplex nur noch eine Doppelbindung in 2.3-Stellung aufweisen sollte. Diese Formulierung ist im Lichte der heutigen Anschauung über die Metall-Olefin-Bindung nicht mehr haltbar, jedoch ist es wohl dem damals noch wesentlich geringeren Verständnis für Struktur und Bindung mit zuzuschreiben, daß das Butadien-eisen-tricarbonyl für über 25 Jahre der einzige Vertreter seiner Klasse blieb.

Erst im Jahre 1958 griffen PAUSON und HALLAM diese Versuche auf und wiesen die Richtigkeit der von REIHLEN aufgestellten Bruttoformel nach [11]. Sie waren es auch, die den Komplex erstmals als π-Komplex im Sinne der von DEWAR [12] und CHATT [13] entwickelten Bindungsvorstellungen deuteten. Dieser Vorschlag sowie die Annahme, daß das Butadien im Komplex in seiner cis-Form gebunden ist, was die Autoren durch die Darstellung des analogen, zwangsläufig cis-konfigurierten Cyclohexadien(1.3)-eisen-tricarbonyls zu stützen suchten, konnten wenig später durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Die von MILLS an Einkristallen des $C_4H_6Fe(CO)_3$ bei -40^0 vorgenommenen Untersuchungen ergaben den in Abbildung 1 wiedergegebenen Aufbau [14]:

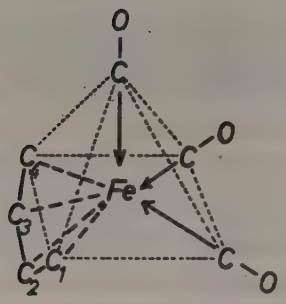


Abb. 1

Das Dien liegt in der Tat in seiner cis-Form vor und ist völlig eben gebaut, wobei diese Ebene jedoch nicht zu der durch die drei CO-Gruppen gebildeten Fläche parallel ist. Der Abstand der 4 olefinischen C-Atome vom zentralen Eisen ist nahezu gleich und beträgt 2.1 ± 0.04 Å. Dies und die Tatsache, daß der Winkel $Fe\text{-}C_1\text{-}C_2$ annähernd 70^0 beträgt, läßt das Vorliegen von Eisen-Kohlenstoff-σ-Bindungen unwahrscheinlich erscheinen. Stattdessen ist eine Formulierung als π-Komplex anzunehmen. In Übereinstimmung mit der hierfür zu erwartenden, völligen Delokalisierung der π-Elektronen des Diensystems sind die beobachteten C-C-Abstände innerhalb der Fehlergrenze identisch (1.45 und 1.46 Å). Sie sind damit nur um weniges kürzer, als für eine Einfachbindung zwischen zwei sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatomen zu erwarten ist (1.48 Å). Der Winkel $C_1\text{-}C_2\text{-}C_3$ beträgt in Übereinstimmung mit der Annahme einer sp^2-Hybridisierung 118^0. Die Eisen-Carbonylkohlenstoff- und Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstände zeigen die für lineare Eisen-Carbonylgruppen normalen Werte.

Die Liganden sind um das zentrale Eisenatom derart angeordnet, daß die drei Kohlenstoffatome der Carbonylgruppen und die beiden endständigen C-Atome des Butadiens die Ecken einer tetragonalen Pyramide besetzen, während das fünffach koordinierte Zentralmetall um 0.2 Å aus deren Basisfläche in Richtung auf die Spitze angehoben ist.

Seit 1958 wurde dann die Möglichkeit der Substitution von CO-Gruppen durch olefinische Liganden systematisch weiter erforscht und durch Umsetzung geeigneter Carbonylverbindungen eine ganze Reihe von Olefin-Komplexen dargestellt [9,15]. In der Hauptsache fanden dabei cyclische Polyolefine Anwendung wie Cyclooctadien(1.5) [16,17], Cyclooctatrien(1.3.5) [18] und Cyclooctatrien(1.3.6) [18,19], Cyclooctatetraen [20,21,22], Cycloheptatrien [23,24,25] und Bicyclo[2.2.1]-heptadien(1.5) ("Norbornadien") [26,27].

Die Umsetzung der Carbonylverbindungen mit den Olefinen erfolgt in der Regel in einer thermischen Reaktion bei erhöhter Temperatur. Ein derartiger Reaktionstyp ist naturgemäß auf höher siedende Reaktionspartner beschränkt, wie sie die genannten cyclischen Systeme darstellen. Bei tiefsiedenden Olefinen, wie Butadien oder seinen niederen Homologen, ist die Zuführung der notwendigen Reaktionsenergie durch Temperatursteigerung im offenen System nicht mehr möglich. Man ist daher - wie im Falle des $C_4H_6Fe(CO)_3$ - gezwungen, die Umsetzung im Bombenrohr vorzunehmen. Da hierbei das gebildete Kohlenmonoxyd nicht aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt wird, wird die Reaktion häufig gehemmt oder gar unmöglich gemacht. Aus dieser Tatsache erklärt es sich wohl, daß bisher keine weiteren Butadien-metall-carbonyl-Komplexe bekannt geworden sind, obwohl doch das $C_4H_6Fe(CO)_3$ die ganze Entwicklung eingeleitet hatte.

2. UV-Lichtbestrahlung als Anregungsmittel für Carbonylverbindungen

Die Zuführung von Reaktionsenergie durch Bestrahlung, vor allem mit ultraviolettem Licht, ist eine durchaus geläufige Methode der präparativen Chemie. Die organische Chemie bedient sich ihrer insbesondere bei radikalisch verlaufenden Reaktionen, z.B. bei Chlorierungen. Auf dem Gebiet der anorganischen Chemie zeigte es sich, daß Carbonylverbindungen unter dem Einfluß von UV-Licht eine erhöhte Reaktionsbereitschaft entwickeln. Dies wird allein schon durch die Lichtempfindlichkeit der Metallcarbonyle offenkundig, die zu Zersetzung unter CO-Abspaltung führt [28]. Präparative Bedeutung gewann diese Methode erstmals bei der Darstellung von Di-eisen-eneacarbonyl, das aus Eisenpentacarbonyl in Acetanhydrid oder Eisessig unter Einfluß von Sonnenlicht gebildet wird [29].

Versuche, mittels UV-Bestrahlung Carbonylgruppen durch andere Liganden zu substituieren, unternahm u.a. bereits REIHLEN, der zur Umsetzung von

Eisenpentacarbonyl mit Acetylaceton [30], Mercaptanen [30] und Methanol [10] eine Quecksilberdampflampe benutzte. Eine systematische Anwendung von UV-Licht fand in neuerer Zeit erstmals wieder durch H.W.STERNBERG statt, der zur Darstellung von Durochinon-eisen-tricarbonyl ein Gemisch von Eisenpentacarbonyl und Dimethyl-acetylen dem Sonnenlicht aussetzte [31]. Die UV-Anregung fand für das auch in einer thermischen Reaktion [20a] zugängliche Cyclooctatetraen-eisen-tricarbonyl mit besserem Erfolg [20b,20c] Verwendung, ebenso wie für die Synthese der beiden Kobaltkomplexe $C_8H_8CoC_5H_5$ und $C_8H_8(CoC_5H_5)_2$ [21,22].

Zur Aufklärung der Vorgänge, die bei photochemischen Substitutionsreaktionen an Carbonylverbindungen ablaufen, tragen eine Reihe von Arbeiten bei, die W.STROHMEIER in den letzten Jahren veröffentlichte. Dieser untersuchte neben Austauschreaktionen [32] mit markiertem ^{14}CO die Substitution der Hexacarbonyle der 6. Nebengruppe durch verschiedene Ligandensysteme unter dem Einfluß von UV-Licht. Bei den entstehenden Komplexen vom Typ $Me(CO)_5D$ und $Me(CO)_4D_2$ (Me = Cr, Mo, W) ergab sich für den Donor "D" eine große Variationsbreite, die von Pyridin [33] und substituierten Pyridinen [34] über Piperidin und Trialkylamin [35] bis zu Nitrilen [36] reicht. Ähnliche Versuche am Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl führten zur Bildung von $C_5H_5Mn(CO)_2Py$ [37] und $C_5H_5Mn(CO)_2$(Tolan) [38] sowie neuerdings auch zu $C_5H_5Mn(CO)_2P(C_6H_5)_3$ [39].

Die Verschiedenartigkeit der genannten Donorsysteme zeigt, daß die durch das UV-Licht bewirkte Anregung offenbar an der Carbonylverbindung wirksam wird. Für den Reaktionsablauf nimmt STROHMEIER folgenden Mechanismus an [40]: Durch Aufnahme eines Lichtquants wird im ersten Reaktionsschritt die Carbonylverbindung in einen angeregten Zustand versetzt. Durch Abspaltung einer CO-Gruppe entsteht aus dem angeregten Molekül ein äußerst reaktiver Zwischenkomplex, der nach STROHMEIER prinzipiell drei Möglichkeiten zur Absättigung seiner Koordinationslücke hat. Erstens kann durch Wiederaufnahme einer Molekel Kohlenmonoxyd in einer Dunkelreaktion die Ausgangsverbindung zurückgebildet werden. Die zweite Variante besteht im vollkommenen Zerfall des Komplexes unter Metallabscheidung. Schließlich kann man dem koordinativ ungesättigtem System zur Besetzung seiner Lücke einen anderen Liganden anbieten und so, ebenfalls in einer Dunkelreaktion, die einfach substituierte Verbindung erhalten. Welcher der drei Wege im speziellen Fall bevorzugt wird, entscheidet weitgehend die Wahl der Reaktionsbedingungen. So kann man z.B. durch Entfernen des gebildeten Kohlenmonoxyds

mittels eines inerten Trägergases die Rückbildungsreaktion unterdrücken, während sich eine hohe Konzentration an zugesetztem Donor verständlicherweise günstig auf die Produktbildung auswirkt. Interessant ist, daß auch eine gewisse Abhängigkeit vom gewählten Lösungsmittel festgestellt werden konnte, wenn dieses wie z.B. Tetrahydrofuran selbst Donorfunktion ausüben kann [35,40].

Der hier skizzierte Reaktionsmechanismus macht es verständlich, daß sich die Anregung durch UV-Licht auch zur Darstellung von Olefin-Komplexen aus Carbonylverbindungen gut eignet. Eine besondere Bedeutung sollte diese Methode - wie im folgenden gezeigt wird - gerade für die tiefsiedenden Grundkörper der Olefine gewinnen, da die UV-Bestrahlung die Zuführung von Reaktionsenergie auch bei tiefen Temperaturen gestattet und damit das Arbeiten im offenen System ermöglicht, was wegen der Reversibilität der primären CO-Abspaltung von großer Wichtigkeit ist.

3. Untersuchungen am Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl

Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl, $C_5H_5V(CO)_4$, ist die am längsten bekannte, monomere Cyclopentadienyl-metall-carbonylverbindung [41a] und war bis zur kürzlichen Entdeckung des Vanadin-hexacarbonyls [3] die einzige Carbonylverbindung des Vanadins und darüber hinaus der Metalle der 5. Nebengruppe überhaupt. Seine Darstellung durch CO-Druckreaktion aus Di-cyclopentadienyl-vanadin, welches man wiederum durch Umsetzung von Vanadinhalogeniden mit überschüssigem Cyclopentadienyl-natrium erhält, ist relativ einfach und in guten Ausbeuten möglich [41b]. Es bot sich daher als geeignete Ausgangssubstanz für Substitutionsversuche mit Olefinen an, vor allem da die Frage reizte, ob das Vanadin als Element der 5. Nebengruppe noch in der Lage ist, mit Dienen - insbesondere Butadien - stabile Komplexe zu bilden. Schienen doch bisher derartige Olefin-metall-verbindungen hauptsächlich auf die 8. Nebengruppe, besonders die Metalle Pt und Pd, beschränkt zu sein.

Die grundsätzliche Bereitschaft von $C_5H_5V(CO)_4$, seine Carbonylgruppen gegen olefinische π-Elektronensysteme auszutauschen, hatte bereits die Umsetzung mit Cycloheptatrien bewiesen [42]. Dabei entsteht aus dem diamagnetischen $C_5H_5V(CO)_4$ unter Verdrängung sämtlicher CO-Liganden paramagnetisches Cyclopentadienyl-cycloheptatrienyl-vanadin, $C_5H_5VC_7H_7$, welches mit Di-benzol-vanadin [43] isoelektronisch ist. Beim $C_5H_5VC_7H_7$ handelt es sich jedoch nicht um einen Olefin-Komplex im engeren Sinne, da der Siebenring im

Komplex eine Ladung trägt. Die gegenüber $V(C_6H_6)_2$ erhöhte Stabilität wird der Beteiligung von Resonanzstrukturen gemäß $C_5H_5^-V^0C_7H_7^+ \longleftrightarrow C_5H_5^-V^{2+}C_7H_7^-$ zugeschrieben [42].

Die Untersuchungen am Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl wurden zunächst mit Cyclohexadien(1.3) als Komplexliganden aufgenommen.

a. Cyclopentadienyl-vanadin(I)-cyclohexadien(1.3)-dicarbonyl

α. Umsetzung unter thermischen Reaktionsbedingungen

Die ersten Versuche wurden analog zur Umsetzung mit Cycloheptatrien durch Erhitzen von $C_5H_5V(CO)_4$ in Cyclohexadien(1.3) unter Rückfluß vorgenommen. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes durch Hochvakuumsublimation zeigte es sich, daß unter den gewählten Bedingungen keine Umsetzung stattgefunden hatte. Auch bei Verlängerung der Reaktionszeit konnte jeweils nur ein Teil des Ausgangsmaterials zurückerhalten werden.

Zur Erhöhung der Reaktionstemperatur wurden in weiteren Versuchen höhersiedende Lösungsmittel dem Reaktionsgemisch zugesetzt. Als gut geeignet erschienen hierfür geradkettige, gesättigte Kohlenwasserstoffe. Bei Durchführung der Rückflußreaktion in Heptan konnten nach Abziehen der flüssigen Bestandteile aus dem Rückstand durch Hochvakuumsublimation etwa 75% des eingesetzten Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyls unverändert zurückgewonnen werden. Daneben war jedoch in etwa 3-4proz. Ausbeute eine weitere Verbindung entstanden, die sich vom roten Ausgangsmaterial nur wenig durch einen etwas dunkleren Farbton unterschied. Auffallender war die verschiedene Kristallform der beiden Sublimate: während $C_5H_5V(CO)_4$ in Rhomboedern kristallisierte, bildete die unbekannte Verbindung sternförmige Nester von stäbchenförmigen Kristallen. Die Flüchtigkeit war gegenüber Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl etwas herabgesetzt, so daß durch senkrechte Sublimation ein gewisser Trenneffekt erzielt werden konnte. Durch wiederholte Resublimation der unteren Sublimationszone konnte diese von $C_5H_5V(CO)_4$ und öligen Beimengungen getrennt werden.

Geht man von der berechtigten Annahme aus, daß ein Molekül Cyclohexadien(1.3) in der Lage ist, zwei CO-Liganden zu ersetzen, so sind bei der Reaktion mit $C_5H_5V(CO)_4$ grundsätzlich zwei Reaktionsprodukte möglich: $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$ bei partiellem und $C_5H_5V(C_6H_8)_2$ bei vollständigem Ersatz der CO-Gruppen.

IR-spektroskopische Untersuchungen der neuen Komplexverbindungen zeigten nicht nur, daß noch Carbonylgruppen vorhanden waren, sondern wiesen auch sofort auf das Vorliegen von komplex-gebundenem Cyclohexadien hin. Offensichtlich war also durch Ersatz zweier CO-Liganden durch ein Molekül Cyclohexadien ein Cyclopentadienyl-vanadin-cyclohexadien(1.3)-dicarbonyl, $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$, entstanden. Die Elementaranalyse bestätigte die Berechtigung dieser Formulierung.

Im Bestreben, die nur sehr mäßigen Ausbeuten bei dieser Erstdarstellung von $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$ zu verbessern, wurden in der Folge die Versuchsbedingungen variiert. Die Verwendung der höhersiedenden Kohlenwasserstoffe Oktan bzw. Nonan anstelle von Heptan ermöglichte zwar die Steigerung der Reaktionstemperatur und übte dadurch einen positiven Einfluß aus, doch war dieser Effekt nur relativ gering. In Nonan ließ sich z.B. die Ausbeute auf etwa 10% erhöhen. Als nachteilig erwies es sich, daß mit steigender Temperatur auch die Zersetzung unter Metallabscheidung und Bildung öliger Produkte zunahm. Diese und die hochsiedenden Lösungsmittel ließen sich zudem nur schlecht abziehen, so daß die weitere Aufarbeitung recht mühsam war. Nicht zuletzt konnte man annehmen, das die durch den Lösungsmittelzusatz bedingte Verdünnung einen ungünstigen Einfluß auf die Reaktion hatte.

Um diese Nachteile zu vermeiden, wurde die Umsetzung von $C_5H_5V(CO)_4$ mit Cyclohexadien im Einschlußrohr untersucht. Bei Versuchstemperaturen zwischen 100 und 130° wurde dabei keine oder nur spurenhafte Reaktion beobachtet. Dieses negative Resultat läßt sich wohl dadurch erklären, daß bei der Bombenrohrreaktion das nach der Entstehungsgleichung

$$C_5H_5V(CO)_4 + C_6H_8 \underset{CO}{\rightleftharpoons} C_5H_5VC_6H_8(CO)_2 + 2\ CO$$

gebildete Kohlenmonoxyd unter diesen Bedingungen nicht aus dem Gleichgewicht entfernt und dadurch die Reaktion verhindert wird. Später konnte gezeigt werden, daß es sich tatsächlich um ein reversibles Gleichgewicht handelt, denn $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$ setzt sich unter CO-Druck in Umkehrung seiner Bildungsgleichung wieder zu $C_5H_5V(CO)_4$ um.

β. Umsetzung mittels Anregung durch UV-Licht

Auf Grund der eingangs bereits erwähnten Überlegungen wurde nun zur Bestrahlung mit ultraviolettem Licht als Mittel der Reaktionsanregung

gegriffen. Als Strahlungsquelle diente eine Quecksilberdampflampe [+]. In einer Reihe von Versuchen wurde als günstigste Versuchsanordnung die Anbringung der stabförmigen UV-Lampe unterhalb des Reaktionskolbens ermittelt (vgl. Abb. 22). Auf diese Weise wird erreicht, daß die bestrahlte Oberfläche möglichst groß ist, andererseits wird die beträchtliche, von der UV-Lampe entwickelte Wärme ebenfalls der Reaktion zugeführt. Die dadurch erzielte Erwärmung der Lösung reicht aus, um Lösungsmittel bis zu einem Kochpunkt von etwa 80^0 zum Sieden zu bringen. Auf die Anbringung eines Spiegelsystems, das die effektive Lichtausbeute hätte verbessern können, wurde im Interesse einer einfachen Gestaltung der Apparatur verzichtet.

Eine Reihe von Versuchen wurde in Quarzglaskolben durchgeführt, jedoch brachte diese Variante keine nennenswerte Verbesserung gegenüber der Verwendung von Reaktionskolben aus Jenaer Geräteglas. Dieses Ergebnis erklärt sich aus der Tatsache, daß Geräteglas für Licht von Wellenlängen oberhalb 350 mμ nahezu völlig durchlässig ist, so daß die intensivste Strahlung im Bereich des Spektrums der Quecksilberlampe bei 366 mμ ungehindert passieren kann. Gerade diese Linie bei 366 mμ, die einer Energie von 78 kcal/Mol entspricht, ist nach STROHMEIER wesentlich an der Anregung der Carbonylverbindungen beteiligt [40].

In dem Kolben der Bestrahlungsapparatur wurde Cyclopentadienyl-vanadintetracarbonyl in Cyclohexadien gelöst und mehrere Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Die Lösung kommt dabei zu schwachem Rückfluß und man kann den Reaktionsablauf an der CO-Entwicklung verfolgen. Es hat jedoch wenig Sinn, dieses aufzufangen und zu messen, da die Umsetzung immer von beträchtlichen Zersetzungsreaktionen unter CO-Freisetzung begleitet ist. Nach der Bestrahlung ergab die Hochvakuumsublimation des Rückstandes neben etwa 20% nicht umgesetztem Ausgangsmaterial den gesuchten Cyclohexadien-Komplex $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$ in 26proz. Ausbeute, was eine wesentliche Verbesserung gegenüber der thermischen Umsetzung bedeutet.

b. Cyclopentadienyl-vanadin(I)-butadien(1.3)-dicarbonyl

Nachdem mit dem Cyclopentadienyl-vanadin-cyclohexadien-dicarbonyl der erste Olefin-Komplex in der 5. Nebengruppe dargestellt werden konnte, sollte die Komplexbildungstendenz des Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyls

[+] Hochdruckbrenner Q 81 der Quarzlampen GmbH, Hanau.

auch für andere konjugierte Diene, besonders für Butadien(1.3), untersucht werden. Bei Umsetzungen mit Butadien schien es infolge des niedrigen Siedepunktes (Sdp. -4.4°) von vornherein aussichtslos, eine thermische Umsetzung unter Rückflußbedingungen zu versuchen. Andererseits bestand nach den mit Cyclohexadien gesammelten Erfahrungen wenig Hoffnung, daß eine Bombenrohrreaktion zum Erfolg führen würde. Die Versuche wurden daher von Anfang an im offenen System unter UV-Lichtbestrahlung durchgeführt. Da es wenig rationell war, das Butadien kontinuierlich durch die Reaktionslösung durchzuleiten, wurde in der Bestrahlungsapparatur anstelle des wassergekühlten Rückflusskühlers eine Kühlvorrichtung verwendet, die mittels Trockeneis-Kühlung die Kondensation des Butadiens in die Lösung erlaubte (vgl. Abb. 23). Als Lösungsmittel wurden wiederum gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan oder Heptan gewählt, die im Gegensatz zu Tetrahydrofuran und anderen Äthern oder selbst Benzol keinerlei Donorfunktion ausüben. Dieser Gesichtspunkt muß bei den relativ schwachen Donoreigenschaften des Olefins berücksichtigt werden.

In die Lösung von $C_5H_5V(CO)_4$ wurde Butadien(1.3) eingeleitet, das am Kühlturm mit Trockeneis kondensiert wurde und sich im Kohlenwasserstoff unter merklicher Wärmeentwicklung und Volumenzunahme gut löste. Nach mehrstündiger UV-Bestrahlung und anschließendem Abziehen der flüssigen Bestandteile i. Vak. wurde aus dem Rückstand durch Hochvakuumsublimation neben wenig $C_5H_5V(CO)_4$ der entstandene Butadien-Komplex in Form dunkelroter, sternförmiger Kristalle erhalten. IR-Spektrum und Analyse bestätigten, daß auch in diesem Fall nur zwei CO-Liganden substituiert und nach

$$C_5H_5V(CO)_4 + C_4H_6 \xrightarrow{UV} C_5H_5VC_4H_6(CO)_2 + 2\ CO$$

Cyclopentadienyl-vanadin-butadien(1.3)-dicarbonyl gebildet worden war.

$C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$ ist nur wenig schwerer flüchtig als $C_5H_5V(CO)_4$; dennoch ist die Abtrennung und Reinigung durch Hochvakuumsublimation gut durchzuführen.

Erstaunlich ist es, daß bei der Bestrahlungsreaktion praktisch keine Polymerisation des eingesetzten Butadiens beobachtet wurde.

c. Cyclopentadienyl-vanadin(I)-2.3-dimethyl-butadien(1.3)-dicarbonyl

Als weiteres Beispiel eines offenkettigen, tiefsiedenden Diolefins konnte auch das in 2.3-Stellung substituierte Dimethyl-butadien(1.3) mit Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl zur Umsetzung gebracht werden. Da das Dien bei 69° siedet, wurde wieder die Apparatur mit Rückflußkühler verwendet. Nach mehrstündiger Bestrahlung von $C_5H_5V(CO)_4$ in 2.3-Dimethyl-butadien(1.3) ohne Lösungsmittelzusatz ließ sich ein weiterer, einfach substituierter Olefin-Komplex durch Hochvakuumsublimation gewinnen. In Übereinstimmung mit den beiden bereits beschriebenen Verbindungen erwies er sich als Cyclopentadienyl-vanadin-2.3-dimethyl-butadien(1.3), $C_5H_5VC_6H_{10}(CO)_2$.

d. Eigenschaften, Struktur und Bindungsverhältnisse der Cyclopentadienyl-vanadin-dien-dicarbonyl-Komplexe

Die drei Olefin-Komplexe ähneln sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften weitgehend. Es handelt sich in allen Fällen um dunkelrote, gut kristallisierende Verbindungen; gegenüber $C_5H_5V(CO)_4$ ist eine Farbvertiefung eingetreten. Im Hochvakuum sind sie flüchtig und können daher durch Sublimation gewonnen und gereinigt werden. Die Sublimationstemperaturen sind nur wenig untereinander und vom Ausgangsmaterial verschieden; sie liegen für $C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$ bei 60-80°, für $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$ bei 90-110° und im Falle des Dimethylbutadien-Komplexes bei 60-90°, während $C_5H_5V(CO)_4$ ab 60° sublimiert. Trotzdem ist durch sorgfältige Hochvakuumsublimation eine Abtrennung möglich.

Die Schmelz- und Zersetzungseigenschaften wurden im unter Stickstoff zugeschmolzenen Röhrchen untersucht. Die Cyclohexadien-Verbindung schmilzt bei 98-100°, bei weiterer Temperatursteigerung beginnt sich die Schmelze etwa ab 140° unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung zu zersetzen. Im Gegensatz dazu traten beim Butadien- und Dimethylbutadien-Derivat bereits vor Erreichen eines Schmelzpunktes bei 110° bzw. 100° Veränderungen unter Dunkelfärbung auf. Trotzdem schmelzen die dunklen Produkte noch verhältnismäßig scharf zwischen 135 und 140°.

Während die drei Komplexe von Wasser weder angegriffen noch gelöst werden, sind sie in den gebräuchlichen organischen Medien gut löslich. Die Löslichkeit nimmt dabei von polaren Lösungsmitteln wie Äther oder Aceton über Benzol zu den aliphatischen Kohlenwasserstoffen ab. Die je nach

Konzentration orange-roten bis dunkelroten Lösungen sind unter N_2 stabil, dagegen tritt an der Luft, ähnlich wie bei $C_5H_5V(CO)_4$, allmählich Zersetzung unter Abscheidung brauner Flocken ein. In kristallinem Zustand sind die Derivate ziemlich luftstabil und können daher kurzzeitig an Luft gehandhabt werden.

Mit Kohlenmonoxyd reagieren die Dicarbonyle in Umkehrung ihrer Bildungsweise unter Verdrängung des olefinischen Liganden zu $C_5H_5V(CO)_4$ zurück. Gegenüber Halogen bzw. Halogen-Sauerstoff-Gemischen verhalten sie sich ähnlich wie letzteres, d.h. es bilden sich die später noch zu beschreibenden Komplexe vom Typ $C_5H_5VX_3$ bzw. $C_5H_5VOX_2$.

Von den drei Olefin-Komplexen wurden Infrarot-Spektren mit einem Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer Mod. 21 mit NaCl- und CsBr-Optiken im Bereich von 3-40 µ aufgenommen [+]. Die Substanzen wurden in KBr-Preßlingen vermessen.

Die IR-Spektren beweisen in allen Fällen das Vorliegen von π-gebundenen, hochsymmetrisierten Cyclopentadienyl-Ringen. Die olefinischen Liganden geben sich durch eine Reihe von CC- und CH-Frequenzen zu erkennen. Von besonderer Bedeutung für die Strukturuntersuchung ist die Tatsache, daß die Lage der C=C-Bande gegenüber dem freien Olefin jeweils nach niederen Wellenzahlen hin verschoben ist. Die Frequenzerniedrigung zeigt eine Schwächung der C=C-Doppelbindung an, die durch den Übergang von olefinischen π-Elektronen in die unbesetzten orbitals des Zentralmetalls hervorgerufen wird (vgl. III. 1.).

Das besonders bandenreiche Spektrum des $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$ zeigt die für den Fünfring charakteristischen Absorptionen [44] bei 3061, 1426, 1121, 1011 und 816 cm^{-1} sowie die asymmetrische Ring-Kipp-Schwingung bei 434 und die asymmetrische Ring-Valenz-Schwingung bei 303/271 cm^{-1}. Die sehr starke Valenz-Schwingung der beiden CO-Liganden liegt bei 1890 und 1816 cm^{-1}, während im langwelligen Infrarot Absorptionen bei 610, 575, 551 und 517 cm^{-1} CO-Deformations-Schwingungen zuzuschreiben sind. Versuchsweise sei für das komplexe Cyclohexadien folgende Zuordnung getroffen: 2904, 2870 und 2825 cm^{-1} CH_2-Valenz; 1468 cm^{-1} π-gebundene C=C-Doppelbindung; 1338 cm^{-1} CC-Valenz; 1239, 1188 und 1151 cm^{-1} CH-Deformation(II);

[+] Für die Aufnahme der in dieser Arbeit angeführten IR-Spektren danke ich Frl. H.HUMMEL und Frl. A.BÜHLER verbindlichst.

883, 848 und 833 cm^{-1} CH-Deformation($\perp$). Die Schwingung bei 485 cm^{-1} entspricht wahrscheinlich einer Vanadin-Carbonylkohlenstoff-Schwingung.

Der Butadien-Komplex weist die Banden des π-gebundenen Fünfrings bei 3096, 1426, 1116, 1016/1008 und 826/808 cm^{-1} auf; asymmetrische Ring-Kipp-Schwingung 415, asymmetrische Ring-Valenz-Schwingung 283/271 cm^{-1}. Die Carbonyl-Frequenzen liegen bei 1894 und 1818 sowie bei 604, 557 und 520 cm^{-1}, die Vanadin-Kohlenstoff-Schwingung bei 475 cm^{-1}. Die im freien Butadien bei 1597 cm^{-1} gelegene Absorption der konjugierten Doppelbindung ist um über 100 Wellenzahlen auf 1484 cm^{-1} erniedrigt.

Auch das Dimethylbutadien-Derivat weist ein sehr ähnliches IR-Spektrum auf: Dem C_5H_5-Ring entsprechen Banden bei 3096, 1433, 1119, 1018/1012, 822/808; 439, 295 cm^{-1}. Erstaunlicherweise treten im Bereich der CO-Valenz-Schwingungen 4 Absorptionen auf: 1898, (1873), 1828, (1805) cm^{-1}. Ein Vergleich mit den beiden anderen Komplexen zeigt, daß vermutlich nur die Frequenzen bei 1898 und 1828 cm^{-1} als Carbonylbanden zu bezeichnen sind, während die geklammerten Werte wahrscheinlich durch Kombination entstehen. Die CO-Deformationsschwingungen liegen bei 612, 581 und 521 cm^{-1}, die Vanadin-Kohlenstoff- Bande tritt bei 481 cm^{-1} auf. Für den olefinischen Liganden ist wieder die Absorption der π-gebundenen Doppelbindung bei 1477 und die Deformationsschwingung der Methylgruppen bei 1381 cm^{-1} charakteristisch.

Mit dem Ergebnis der IR-spektroskopischen Analyse stehen folgende Bindungsvorstellungen in Einklang: In den Komplexen liegt das zentrale Vanadin in der formalen Oxydationsstufe + 1 vor. Der anionische Cyclopentadienyl-Ring ist über seine 3 π-Elektronenpaare zentrisch an das Metall gebunden, zwei Koordinationsstellen werden von den beiden CO-Liganden besetzt und zwei weitere Donor-Bindungen übt das 4 π-Elektronensystem des Olefins aus, so daß sich wie für $C_5H_5V(CO)_4$ die formale Koordinationszahl 7 ergibt. Nimmt man die koordinativ kovalente Miteinbeziehung der bindenden π-Elektronenpaare in die Schale des Zentralatoms an, so resultieren edelgaskonfigurierte Durchdringungskomplexe (Abb. 2).

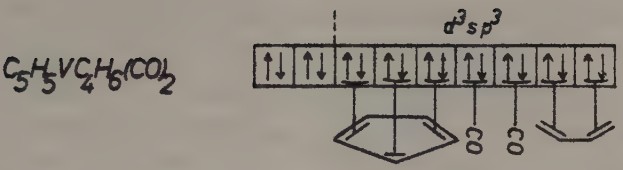


Abb. 2

Der für diese Elektronenbesetzung zu fordernde Diamagnetismus wurde an $C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$ und $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$ überprüft und mit molaren Suszeptibilitäten von

$C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$	$C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$
$\chi_{Mol}^{293^0K} = -110.8 \cdot 10^{-6}$ cm³/Mol;	$\chi_{Mol}^{293^0K} = -147.5 \cdot 10^{-6}$ cm³/Mol;
$\chi_{Mol}^{191^6K} = -108.6 \cdot 10^{-6}$ cm³/Mol;	$\chi_{Mol}^{193^0K} = -148.8 \cdot 10^{-6}$ cm³/Mol;
$\chi_{Mol}^{90^0K} = -65.6 \cdot 10^{-6}$ cm³/Mol;	$\chi_{Mol}^{90^0K} = -148.3 \cdot 10^{-6}$ cm³/Mol;

erwartungsgemäß bestätigt gefunden [+].

Den monomeren Charakter der Komplexe beweist die kryoskopische Molgewichtsbestimmung, bei der für $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$ in Benzol der Wert 246 (ber. 252.2) gefunden wurde.

Für den räumlichen Aufbau der Komplexe kann man wohl von einer ähnlichen Anordnung der Liganden ausgehen, wie sie für $C_4H_6Fe(CO)_3$ durch Röntgenstrukturanalyse gefunden wurde (vgl. Abb. 1). Die Annahme, daß die beiden offenkettigen Olefine Butadien und Dimethylbutadien eben gebaut und wie Cyclohexadien in ihrer cis-Konfiguration vorliegen, wird auch durch

[+] Nach Messungen von A.SEPP und H.MOEDL, Physikal. Institut der TH München.

die Ergebnisse der Kernresonanz-Untersuchungen gestützt, über die in Abschnitt I. 6. gesondert berichtet wird. Unter diesen Voraussetzungen ist folgendes Strukturbild wahrscheinlich (Abb. 3):

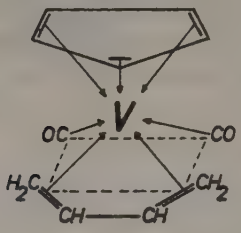


Abb. 3

Die endständigen Kohlenstoffatome des ungesättigten Systems bilden zusammen mit den C-Atomen der beiden Carbonylgruppen ein Rechteck oder Quadrat, über dessen Mitte sich das zentrale Vanadin befindet. Anstelle der dritten CO-Gruppe, die im $C_4H_6Fe(CO)_3$ die Spitze der Pyramide bildet, sitzt in diesem Falle zentrisch der koordinativ dreibindige Fünfring. Für eine asymmetrische Anordnung, in der die beiden CO-Gruppen in cis-Stellung zueinander stehen, spricht auch das recht beträchtliche Dipolmoment von $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$, das in Benzol bei 25° zu 3.60±0.05 Debye gefunden wurde [+].

e. Weitere Versuche am Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl

Während also Butadien, Dimethylbutadien und Cyclohexadien bei der Umsetzung mit Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl definierte Olefin-Komplexe ergaben, verliefen Versuche mit einer Reihe anderer ungesättigter Systeme weniger erfolgreich.

Aus 2-Monomethyl-butadien(1.3) (=Isopren) und $C_5H_5V(CO)_4$ entstanden durch mehrstündige UV-Bestrahlung Spuren eines grünen Öls, welches im Hochvakuum zwischen 50 und 70° übergeht. Dieses Öl ist in organischen Lösungsmitteln löslich und enthält Vanadin; an Luft geht es bald in einen braunen, unlöslichen Festkörper über. Die nur sehr geringen Ausbeuten

[+] Nach Messung von Frl. H.SPEISER, Anorg.chem.Institut d.Univ. München.

verhinderten eine Reinigung und Identifizierung. Der Aggregatzustand und die grüne Farbe machen es jedoch unwahrscheinlich, daß es sich um einen den anderen Olefinverbindungen analogen Komplex handelt. Gegen diese Annahme spricht auch, daß im IR-Spektrum die für π-gebundene C=C-Doppelbindungen charakteristische Absorption bei etwa 1475 cm^{-1} fehlt.

Auch Benzol als 6 π-Elektronensystem und Cyclooctatetraen ließen sich nicht als Liganden in $C_5H_5V(CO)_4$ einführen. Während im ersten Fall nach mehrstündiger Bestrahlung mit UV-Licht 75% des eingesetzten Materials unverändert zurückerhalten wurden, konnte bei Versuchen mit Cyclooctatetraen die Bildung geringer Mengen von Di-cyclopentadienyl-vanadin beobachtet werden, das wohl infolge der recht hohen Reaktionstemperatur durch intermolekulare Umlagerung aus $C_5H_5V(CO)_4$ entstanden war.

Di-cyclopentadienyl-vanadin wurde auch aus der Umsetzung von $C_5H_5V(CO)_4$ mit monomerem Cyclopentadien isoliert. Da die Ausbeute mit 35%, neben wenigen Prozent Ausgangsverbindung, recht hoch liegt, kann man wohl annehmen, daß $V(C_5H_5)_2$ in diesem Fall tatsächlich durch Reaktion mit Cyclopentadien gebildet wird. Unter dieser Voraussetzung erscheint eine mehrstufige Reaktion wahrscheinlich: im ersten Schritt könnte Cyclopentadien unter Verdrängung zweier CO-Gruppen den normalen Olefin-Komplex bilden, der dann in einer Sekundärreaktion unter Eliminierung der beiden anderen CO-Liganden und Ausbildung des symmetrisierten, anionischen Cyclopentadienyl-Rings in Di-cyclopentadienyl-vanadin übergeht. Die treibende Kraft für diese zweite Stufe wäre in der großen Bildungstendenz des aromatischen Fünfrings zu suchen. Der Reaktionsablauf würde weitgehend dem für die Bildung von $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ aus Eisenpentacarbonyl und Cyclopentadien angenommenen Mechanismus entsprechen [9].

Schließlich führten auch Versuche mit Chloropren, dem 2-Chlor-butadien(1.3), nicht zur erhofften Komplexbildung. Das chlorierte Olefin wirkte bei der Umsetzung offenbar als Chlorierungsmittel, so daß als Reaktionsprodukte in sehr geringen Ausbeuten blaues $(C_5H_5)_2VCl$ und grünes $(C_5H_5)_2VCl_2$ resultierten (vgl. Abschnitt IV.).

4. Bis-butadien(1.3)-molybdän(0)-dicarbonyl

Nachdem die UV-Bestrahlungsmethode eine gewisse Variationsbreite hinsichtlich des olefinischen Reaktionspartners gezeigt hatte, schien es sinnvoll, nun auch die Carbonylkomponente zu verändern. Als Beispiel eines reinen Metallcarbonyls wurde daher Molybdän-hexacarbonyl ausgewählt.

$Mo(CO)_6$ zeichnet sich gegenüber der homologen Chrom- und Wolframverbindung durch die relativ größte Reaktionsbereitschaft in Substitutionsreaktionen mit Olefinen aus. Umsetzungen, die mit allen drei Hexacarbonylen möglich sind, liefern beim Molybdän gewöhnlich die besten Ausbeuten. Ein typisches Beispiel, das zugleich ein gewisses, offenbar durch das Zentralmetall gesteuertes Auswahlvermögen zeigt, ist die thermische Umsetzung mit den beiden Isomeren des Cyclooctatriens. Mit Chromhexacarbonyl erhält man aus einem Gemisch von Cyclooctatrien(1.3.5) und Cyclooctatrien(1.3.6) nur das 1.3.5-$C_8H_{10}Cr(CO)_3$, aus $W(CO)_6$ entsteht bevorzugt $(1.3.6\text{-}C_8H_{10})_2W(CO)_2$, während am Molybdän beide Verbindungen gebildet werden: 1.3.5-$C_8H_{10}Mo(CO)_3$ und $(1.3.6\text{-}C_8H_{10})_2Mo(CO)_2$ [18]. Vom Molybdän-hexacarbonyl ausgehend sind in letzter Zeit noch eine Reihe weiterer Olefin-Carbonyl-Komplexe bekannt geworden. Interessant ist dabei die Tatsache, daß in Abhängigkeit von der ungesättigten Komponente 2, 3 oder 4 CO-Liganden substituiert werden. So vermag Cyclohexadien(1.3) 4 CO-Gruppen unter Bildung von $(C_6H_8)_2Mo(CO)_2$ [45] zu verdrängen, im Cycloheptatrien üben alle 3 π-Elektronenpaare Donorfunktion aus unter Bildung von $C_7H_8Mo(CO)_3$ [23], während mit den beiden nicht-konjugierten Systemen Cyclooctadien(1.5) und Norbornadien die Tetracarbonylverbindungen $C_8H_{12}Mo(CO)_4$ [16] bzw. $C_7H_8Mo(CO)_4$ [26] resultieren.

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse zeigten, daß bisher für Substitutionsreaktionen ausschließlich höhersiedende, cyclische Polyene Verwendung gefunden hatten. Da "Butadien gegenüber Chrom- und Molybdäncarbonyl nicht reaktiv zu sein schien" [9], konnte man die Reaktion zwischen Butadien und Molybdän-hexacarbonyl als Prüfstein für die Wirksamkeit der Anregung mit UV-Licht betrachten.

a. Darstellung von Bis-butadien-molybdän-dicarbonyl

Die Umsetzung wurde ähnlich wie im Falle des $C_5H_5V(CO)_4$ vorgenommen. Bereits nach kurzer Bestrahlung färbte sich die Lösung von $Mo(CO)_6$ in Hexan bei Gegenwart von überschüssigem Butadien gelb. Aus ihr konnte

nach mehreren Stunden durch Erhitzen des Rückstandes am Hochvakuum bei 40-45° eine gelbe, kristalline Substanz isoliert werden, die durch Analyse und infrarot-spektroskopische Untersuchung als Bis-butadien-molybdän-dicarbonyl, $(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$, erkannt wurde.

Mit der Reaktion

$$Mo(CO)_6 + 2\ C_4H_6 \xrightarrow{UV} (C_4H_6)_2Mo(CO)_2 + 4\ CO$$

war erstmals die Fähigkeit des Butadiens nachgewiesen, auch mit Elementen der 6. Nebengruppe komplexe Bindungen einzugehen. Es darf jedoch nicht verschwiegen werden, daß die Umsetzung nur recht unvollständig abläuft, so daß die Hauptmenge des eingesetzten $Mo(CO)_6$ unverändert zurückgewonnen wird. Außerdem ist die Trennung von Ausgangsmaterial und Reaktionsprodukt ziemlich schwierig, da beide nahezu bei derselben Temperatur sublimieren. Die Ausbeuten lagen infolgedessen gewöhnlich unter 5%.

Es war daher sehr erfreulich, als kurze Zeit später in unserem Arbeitskreis noch ein zweiter Weg zum Bis-butadien-molybdän-dicarbonyl gefunden werden konnte [39]. Dieser ergab sich überraschend bei der Umsetzung von Mesitylen-molybdän-tricarbonyl mit Butadien unter UV-Bestrahlung. $C_6H_3(CH_3)_3Mo(CO)_3$ war als Beispiel eines Sechsring-aromaten-metallcarbonyls untersucht worden, da bisher Komplexe mit einem aromatischen Sechsring und einem Olefin am gleichen Zentralatom nicht bekannt sind. Gemäß

$$C_6H_3(CH_3)_3Mo(CO)_3 + 2\ C_4H_6 \xrightarrow{UV} (C_4H_6)_2Mo(CO)_2 + C_6H_3(CH_3)_3 + 2\ CO$$

wurden durch zwei Moleküle Butadien nicht nur eine CO-Gruppe sondern auch der komplex-gebundene Sechsring verdrängt. Die Ausbeuten sind bei dieser Reaktion größer, vor allem auch deshalb, weil hier die Trennung durch Hochvakuumsublimation dank größerer Flüchtigkeitsunterschiede erleichtert wird.

Die unterschiedliche Bindungsfestigkeit des Cyclopentadienyl-Rings in $C_5H_5V(CO)_4$ gegenüber dem aromatischen Sechsring in $C_6H_3(CH_3)_3Mo(CO)_3$ ist am substitutiven Verhalten der beiden Ring-Metallcarbonyle gut zu erkennen und bestätigt die bereits früher an $C_5H_5CrC_6H_6$ gemachte Beobachtung,

daß der Sechsring - in diesem Fall bei CO-Druckreaktionen - zuerst verdrängt wird. Aus $C_5H_5CrC_6H_6$ bildet sich dementsprechend dimeres $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$, nicht Benzol-chrom-tricarbonyl [46].

b. Eigenschaften und Struktur

Bis-butadien-molybdän-dicarbonyl bildet bernsteingelbe Kristalle von campherartigem Geruch, die sich im zugeschmolzenen Röhrchen unter N_2 ab 110^0 unter teilweiser Bildung von $Mo(CO)_6$ zu zersetzen beginnen. Am Hochvakuum ist es bereits bei $40\text{-}45^0$ sublimierbar. Die Löslichkeit in organischen Medien ist gut, die gelben Lösungen sind luftempfindlich, während kristallines $(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$ gegen Luftsauerstoff ziemlich stabil ist. Dagegen verursacht intensiver Lichteinfall allmähliche Zerstörung des Komplexes.

Das IR-Spektrum von $(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$ ist relativ bandenarm. Für den olefinischen Liganden sind vor allem die folgenden, in KBr gemessenen, Absorptionen charakteristisch: 2986 (CH-Valenz), 2907 (CH_2-Valenz), 1471 (π-gebundene C=C), 1421 (CH_2-Deformation), 1214 (CH-Deformation), 1046 (CC-Valenz), 944 (CH-Deformation), 931 cm^{-1} (CH_2-Deformation). Die beiden sehr intensiven Carbonylfrequenzen liegen bei 1990 und 1952 cm^{-1} (in Cyclohexan-Lösung), die erste CO-Deformationsschwingung bei 663 cm^{-1}.

Nimmt man das Vorliegen von nullwertigem Molybdän an, so wird dessen Elektronenschale - wie Abb. 4 zeigt - durch die zweimal 4 π-Elektronen der beiden C_4H_6-Liganden und die beiden Elektronenpaare der zwei CO-Gruppen zur Edelgaskonfiguration aufgefüllt. Den daraus zu folgernden Diamagnetismus bestätigten die kernmagnetischen Untersuchungen (vgl. I. 6.).

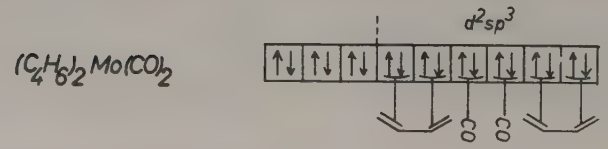


Abb. 4

Setzt man eine d^2sp^3-Hybridisierung des Zentralatoms voraus, so ergibt sich eine oktaedrische Anordnung der Liganden im Komplex. Grundsätzlich besteht dann die Möglichkeit zur Bildung geometrischer Isomerer (Abb. 5).

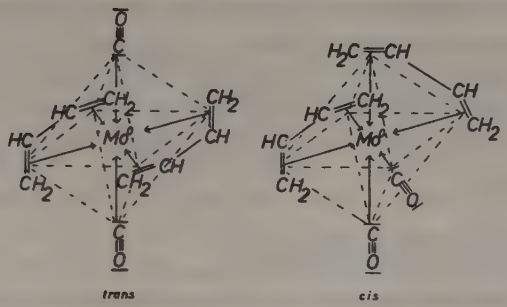


Abb. 5

Aus dem Vorliegen von mehr als einer Carbonylbande kann auf eine cis-Stellung der beiden CO-Liganden geschlossen werden, wie sie auch für $(C_6H_8)_2Mo(CO)_2$ anzunehmen ist [45].

5. Derivate des Di-kobalt-octacarbonyls

Als Beispiel einer zweikernigen Carbonylverbindung wurde das Di-kobalt-octacarbonyl zur Substitutionsreaktion unter UV-Anregung herangezogen. $Co_2(CO)_8$ wurde bereits 1910 als drittes Metallcarbonyl entdeckt [47]. Auch hier gilt als Bauprinzip die Auffüllung der Elektronenschale des Zentralmetalls zur Edelgaskonfiguration. Dies ist infolge der ungeraden Ordnungszahl des Kobalts nur durch Dimerisierung unter Ausbildung einer Metall-Metall-Bindung möglich. Auf Grund IR-spektroskopischer Untersuchungen muß man außerdem eine zusätzliche Verknüpfung der beiden Molekülhälften durch Kohlenmonoxyd-Brücken annehmen [48,49].

Die relativ hohe Zersetzlichkeit von $Co_2(CO)_8$ - es schmilzt bei 51^0 und zersetzt sich bereits ab 52^0 - läßt auch auf eine gesteigerte Reaktivität für Substitutionsreaktionen schließen. Durch Umsetzung mit Acetylenen sind dementsprechend eine ganze Reihe von Derivaten der allgemeinen Formel

$Co_2(CO)_6C_2R_2$ synthetisiert worden [50]. Dagegen ist als olefinischer Komplexligand - sieht man von den aromatischen Systemen in $C_5H_5Co(CO)_2$ [51] und im Kation $[(C_6H_6)_3Co_3(CO)_2]^+$ [52] ab - bisher außer Tetracyclon [53] nur Cyclooctatrien(1.3.6) bekannt geworden. Dieses bildet in einer thermischen Reaktion einen dimeren Komplex der Zusammensetzung $[C_8H_{10}Co(CO)_2]_2$ [19], welcher ebenfalls Brückencarbonylgruppen enthält. Man nimmt daher an, daß Cyclooctatrien als zweizähliger Ligand fungiert und an jedem Co-Atom zwei benachbarte, endständige CO-Gruppen substituiert. Der grundlegende Unterschied zu den Acetylen-Derivaten besteht darin, daß bei diesen eine Substitution der Brückencarbonyle erfolgt, wie IR-Untersuchungen und Röntgenstrukturanalyse [54] beweisen.

a. Bis-[butadien(1.3)-kobalt-dicarbonyl]

Die erste Umsetzung von Butadien mit einer Kobalt-carbonylverbindung war die Darstellung des sogenannten "Butadien-kobalt-hydrocarbonyl-Komplexes", $C_4H_6 \cdot HCo(CO)_3$, aus Butadien und Kobaltcarbonylwasserstoff [55,56]. $C_4H_7Co(CO)_3$, das auch auf anderem Wege zugänglich ist [57], stellt nach neuerer Auffassung jedoch keinen Dien-Komplex sondern ein π-Crotyl-kobalttricarbonyl dar [57,58]. Es gehört somit der Klasse der π-Allyl-Verbindungen an, für die in letzter Zeit eine ganze Reihe von Vertretern aufgefunden werden konnte (vgl. auch Abschnitt II.).

Für die Umsetzung von Butadien mit Di-cobalt-octacarbonyl waren also prinzipiell drei Reaktionsmöglichkeiten gegeben: Substitution entständiger Carbonylgruppen, Ersatz der Brückencarbonyle oder Ausbildung eines Komplexes vom Allyl-Typ. Die Reaktion wurde wieder in der bewährten Apparatur (Abb. 23) unter UV-Bestrahlung durchgeführt. Schon nach kurzer Zeit trat lebhafte Reaktion unter kräftiger Gasentwicklung ein, die nach 1-2 Stunden praktisch beendet war.

Im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen an Carbonylverbindungen enthielt die tiefbraune Reaktionslösung kein Ausgangsmaterial mehr, was wohl auf die viel größere Zersetzlichkeit und Reaktionsbereitschaft von $Co_2(CO)_8$ zurückzuführen ist. Neben einem braungelben Festkörper, der als das Umsetzungsprodukt mit Butadien angesehen wurde, fand sich noch eine zweite, dunkle bis schwarze Substanz, die im Hochvakuum flüchtig war. Auf Grund von IR-Untersuchungen dürfte es sich bei dieser um tetrameres $Co_4(CO)_{12}$ handeln. Außerdem hatte sich durch Zersetzung noch eine geringe Menge

pyrophores Metall gebildet. Eine Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes nach Abziehen des Lösungsmittels durch Hochvakuumsublimation erwies sich als nicht zweckmäßig, da sich dabei der Großteil des braungelben Produktes unter Metallabscheidung zersetzte. Aus diesem Grund wurde im weiteren zur Reinigung die Umkristallisation aus Kohlenwasserstoffen angewendet, die sich auch im Falle des Cyclooctatrien-Komplexes bewährt hatte [19].

Zur Aufarbeitung der Reaktionslösung geht man am besten so vor, daß man nach der Bestrahlung zunächst das überschüssige Butadien i. Vak. abzieht und die Lösung etwas einengt. Nach Filtration erhält man das braune Reaktionsprodukt, verunreinigt durch das schwarze tetramere Carbonyl und wenig feinverteiltes Metall. Das tiefbraune bis schwarze Filtrat enthält neben wenig Reaktionsprodukt hauptsächlich das mehrkernige Carbonyl sowie einige Tropfen eines dunklen Öls. Durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxyd erhält man daraus in Spuren ein dunkelrotes, öliges Produkt, welches unter Umständen das bereits erwähnte π-Crotyl-kobalt-tricarbonyl darstellt. Es wurde jedoch nicht weiter untersucht.

Der Rückstand auf der Fritte wurde zur Entfernung der schwarzen Carbonylverbindung mit Pentan behandelt. Das braungelbe Produkt war jetzt nur noch durch wenig Metallstaub verunreinigt, von dem es leicht durch Umkristallisation aus Hexan befreit werden konnte.

Auf diese Weise erhält man den Butadien-Komplex in schönen, schimmernden Blättchen von kupfernem Farbton. Die Analyse ergab eine Bruttozusammensetzung von $C_4H_6Co(CO)_2$. In Anlehnung an die dimere Cyclooctatrienverbindung wurde auch der Butadien-Komplex versuchsweise zweikernig formuliert. Die späteren Untersuchungen rechtfertigten diese Annahme. Die Hauptreaktion bei der Umsetzung von Di-kobalt-octacarbonyl mit Butadien verläuft also nach der Gleichung

$$Co_2(CO)_8 + 2\ C_4H_6 \xrightarrow{UV} [C_4H_6Co(CO)_2]_2 + 4\ CO$$

unter Bildung von Bis-[butadien(1.3)-kobalt-dicarbonyl], $[C_4H_6Co(CO)_2]_2$.

b. Bis-[2-methyl-butadien(1.3)-kobalt-dicarbonyl]

Während am Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl die Umsetzung mit Isopren, dem 2-Methyl-butadien(1.3), nicht zur Bildung des erwarteten Dien-Komplexes geführt hatte, gelang die Reaktion an $Co_2(CO)_8$ ohne Schwierig-

keiten. Bei der Bestrahlung von $Co_2(CO)_8$ in einem Gemisch von Isopren und Pentan trat schnell kräftige Gasentwicklung ein und das nach

$$Co_2(CO)_8 + 2\ C_5H_8 \xrightarrow{UV} [C_5H_8Co(CO)_2]_2 + 4\ CO$$

gebildete Isopren-Derivat fiel in Form brauner Kristalle aus der dunkelgefärbten Lösung aus. Die Aufarbeitung und Abtrennung von Zersetzungs- und Nebenprodukten erfolgte nach Einengen der Reaktionslösung in gleicher Weise wie bei der Butadienverbindung durch Filtration, Waschen mit Pentan und Umkristallisation aus Hexan. Durch Analyse der braunroten Kristalle konnte die Zusammensetzung des Komplexes als Isopren-kobalt-dicarbonyl gesichert werden, dem eine dimere Struktur $[C_5H_8Co(CO)_2]_2$ in Analogie zum Butadien-Komplex wohl sicher zuzuschreiben ist.

Im Gegensatz zur erfolgreichen Darstellung der 2-Methyl-butadien-Verbindung führten Versuche mit dem in 2-Stellung chlorierten Butadien nicht zum Ziel. Wie bei der Umsetzung mit $C_5H_5V(CO)_4$ reagierte Chloropren unter Halogenierung der Carbonylverbindung. Es entstand dabei wasserfreies Kobaltchlorid neben Zersetzungsprodukten und geringen Anteilen organischer Polymerisate.

Bevor die Untersuchungen am Di-kobalt-octacarbonyl auf andere Olefine ausgedehnt werden konnten, erschien eine Arbeit von G. WILKINSON u. Mitarbeitern zum gleichen Problem [59]. Diese hatten in thermischen Reaktionen mit Cyclohexadien(1.3), Bicyclo[2.2.1]-heptadien(1.5) (Norbornadien) und 2.3-Dimethyl-butadien(1.3) eine Anzahl von definierten Kobalt-Komplexen erhalten: $[C_6H_8Co(CO)_2]_2$, $C_7H_8Co_2(CO)_6$ und $[C_7H_8Co(CO)_2]_2$, sowie $C_6H_{10}Co_2(CO)_6$ und $[C_6H_{10}Co(CO)_2]_2$. Interessant ist dabei die Bildung monosubstituierter Derivate im zweiten und dritten Fall. Eine ähnliche Beobachtung konnte unsererseits im Falle des Butadiens und Isoprens nicht gemacht werden. Dies liegt wahrscheinlich daran, daß wir jeweils mit einem großen Überschuß an Olefin arbeiteten, was nach Angaben von WILKINSON, wie zu erwarten, die Di-Substitution begünstigt. Die Autoren konnten die Monoderivate jeweils nur in sehr viel geringerer Ausbeute neben den disubstituierten Komplexen isolieren, im Falle des Cyclohexadiens ließ sich überhaupt nur letzterer fassen.

In der zitierten Arbeit wird außerdem berichtet, daß die Bildung von Butadien- und Isoprenverbindungen IR-spektroskopisch wahrscheinlich gemacht werden konnte. Diese Versuche sind zwar nicht näher beschrieben, doch ist anzunehmen, daß sie ebenso wie die Umsetzungen mit den anderen Dienen unter Rückflußbedingungen durchgeführt worden waren. Das negative Resultat weist wiederum darauf hin, daß für die Reaktion von Carbonylen speziell mit Butadien die Anregung mittels UV-Licht offensichtlich allen anderen Arten der Energiezufuhr überlegen ist.

c. Eigenschaften der dimeren Dien-kobalt-dicarbonyle

Beide Komplexe zeigen weitgehend gleiche physikalische und chemische Eigenschaften. Bis-[butadien-kobalt-dicarbonyl] bildet kupferfarbene, schimmernde Blättchen, die sich unter N_2 im zugeschmolzenen Röhrchen bei 118-120° unter Metallabscheidung zersetzen. Am Hochvakuum sind nur geringe Mengen bei 60-80° sublimierbar, während der Großteil unter Metallspiegelbildung zerfällt. Der dimere Isopren-Komplex weist eine dunklere Farbe auf. Die braunroten Kristalle verfärben sich ab 90° unter schwachem Sintern, bei 108° erfolgt Zersetzung unter teilweisem Schmelzen.

In organischen Medien sind beide Komplexe nur mäßig löslich. Die Löslichkeit nimmt von polaren Solvenzien wie Äther oder Aceton über Benzol zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen hin ab. Die Lösungen weisen eine gewisse Labilität auf, so daß vor allem bei den genannten, sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln selbst unter Stickstoff mit der Zeit Zersetzung eintritt. Luftzutritt zerstört die gelösten Verbindungen ebenfalls rasch, während sie in kristallinem Zustand kurzzeitig ohne sichtbare Oxydation an Luft gehandhabt werden können. Wasser löst beide Substanzen nicht, greift sie jedoch auch nicht an.

Das Molekulargewicht wurde für $[C_4H_6Co(CO)_2]_2$ nach der kryoskopischen Methode in Benzol zu 314 bestimmt. Der gefundene Wert liegt gegenüber dem für die dimere Struktur berechneten (338.1) etwas zu niedrig, jedoch noch innerhalb der Fehlergrenze, zumal bei der Messung eine geringe Zersetzung der Lösung beobachtet wurde.

Gleichfalls in Benzol wurde für $[C_4H_6Co(CO)_2]_2$ mit $\mu = 3.39 \pm 0.09$ Debye auch ein recht beträchtliches Dipolmoment gefunden [+]. (Zum Vergleich: $[C_8H_{10}Co(CO)_2]_2$ $\mu = 3.02 \pm 0.05$ D [19])

[+] Nach Messung von K.FICHTEL, Anorg.chem.Institut d.Univ. München

Der IR-Analyse fiel in diesem Fall die Aufgabe zu, neben der Identifizierung der Substanzen auch eine Aussage über ihre Struktur zu machen. Tabelle 1 gibt das Spektrum von $[C_4H_6Co(CO)_2]_2$ und einige Zuordnungen wieder.

Tabelle 1

Frequenz in cm^{-1}		Zuordnung
in C_6H_{12} gelöst	polykrist. Probe in KBr	
	3086 sw	CH_2-Valenz
	3040 w	CH-Valenz
	2994 sh	CH_2-Valenz
2038 ss		CO-Valenz (endständig)
2016 s	1996 ss	
1822 ss	1773 ss	CO-Valenz (brückenbildend)
	1477 w	CC-Valenz (π-geb. Doppelbindung)
	1426 m	CH_2-Deformation
	1372 m	
	1229 m	CH-Deformation
	1065 m	CC-Valenz
	953 w	CH-Deformation
	929 w	
	901 s	CH_2-Deformation
	766 w	CH-Deformation
	754 w	
	687 sh	
	637 ss	-CO-Deformation
	623 sh	
	552 ss	-CO-Deformation
	528 m	
	501 m	
	472 ss	-CO-Deformation
	310 m	Co-Ligand-Valenz-Schwingung
	303 m	

(Es bedeuten: sw sehr schwache,
w schwache,
m mittelstarke,
s starke und
ss sehr starke Absorption,
sh bezeichnet eine Schulter.)

Der Isopren-Komplex weist folgende Absorptionen auf: 3012, 2985, 2915, 1988, 1788, 1481 (π-geb. CC-Doppelbindung), 1460, 1449 (CH_3-Deformation), 1420, 1379 (CH_3-Deformation), 1350, 1247, 1202, 1070, 1031, 997, 968, 956, 912, 818, 786, 763, 686, 610, 539, 508, 485, 461, 305 cm^{-1} (in KBr). Die Carbonylbanden liegen in Cyclohexanlösung bei 2036, 2006 und 1814 cm^{-1}.

Aus den Spektren lassen sich folgende Strukturmerkmale ableiten:

1. Es liegt keine freie, d.h. nicht-komplex gebundene C=C-Bindung wie im freien Olefin vor.
2. Es treten CO-Banden auf, und zwar für endständige CO bei 2038 und 2016 bzw. 2036 und 2006 cm^{-1} und für brückenbildende bei 1822 bzw. 1814 cm^{-1}. Die Intensität der Banden deutet auf ein 1:1-Verhältnis der Zahl der endständigen zu den brückenbildenden CO-Gruppen hin.
3. Es treten die für Butadien-Komplexe charakteristischen Absorptionen um 7 μ auf.

Da sich das Auftreten von Brücken-CO nur mit einer nicht mehr einkernigen Struktur plausibel erklären läßt, wird für die Verbindungen in Übereinstimmung mit dem gefundenen Molekulargewicht ein dimerer Bau wahrscheinlich.

Ein Vergleich mit der Ausgangsverbindung einerseits und mit dem bereits erwähnten $[C_8H_{10}Co(CO)_2]_2$ andererseits führt zu der Schlußfolgerung, daß sich die beiden Olefin-Komplexe vom $[Co(CO)_4]_2$ durch Ersatz je zweier endständiger CO-Gruppen durch Butadien bzw. Isopren ableiten, wobei das Brückensystem erhalten bleibt. Nimmt man zusätzlich das Vorliegen einer Kobalt-Kobalt-Bindung an, so ergibt sich das in Abb. 6 wiedergegebene Besetzungsschema.

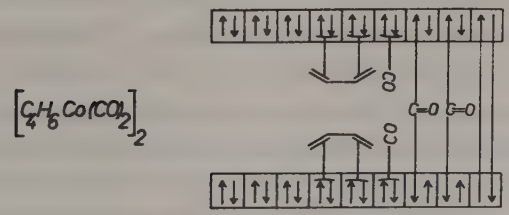


Abb. 6

Bis-[butadien-kobalt-dicarbonyl] zeigt auf der magnetischen Waage den für einen edelgaskonfigurierten Durchdringungskomplex zu erwartenden Diamagnetismus gemäß einer molaren Suszeptibilität von

$$\chi_{Mol}^{T\to\infty} = -138.6\cdot10^{-6}\ cm^3/Mol\ ^{+)}$$

Die Ergebnisse der kernmagnetischen Untersuchung werden in Kap. I. 6. behandelt.

d. Zur Frage des räumlichen Aufbaus der Verbindungen

Für den räumlichen Aufbau der Olefin-Komplexe kann man wohl davon ausgehen, daß die Liganden die gleichen oder ähnliche Positionen wie vorher die Carbonylgruppen im Di-kobalt-octacarbonyl einnehmen werden. Über die Struktur von $Co_2(CO)_8$ bestehen noch unterschiedliche Auffassungen. In den letzten Jahren erschienen drei Arbeiten, die sich mit diesem Problem befassen. Die ersten beiden, die auf IR-Untersuchungen basieren [48,49], gehen davon aus, daß die beiden Kobaltatome von je fünf Kohlenmonoxyd-Molekülen in Form zweier trigonaler Bipyramiden umgeben sind, daß dabei zwei CO-Gruppen beiden Co-Atomen gemeinsam sind und auf diese Weise die Carbonylbrücken bilden und daß schließlich die Kobalt-Kobalt-Bindung in der Ebene dieser Brücken liegt. Der Unterschied zwischen den Strukturvorschlägen besteht in der Frage, welche der CO-Liganden die Brückenfunktionen ausüben. Während die erste Autorengruppe [48] annimmt, daß die beiden Bipyramiden eine Kante ihrer Basisdreiecke miteinander gemeinsam haben, vertritt die zweite Gruppe [49] die Auffassung, daß die Vereinigung der trigonalen Pyramiden über zwei Seitenkanten erfolgt.

Ein dritter Strukturvorschlag für $Co_2(CO)_8$ stammt von MILLS und ROBINSON [60]. Diese untersuchten die Verbindung $Co_2(CO)_9C_2H_2$ mittels Röntgenstrukturanalyse und fanden den in Abbildung 7 A gezeigten Aufbau.

Die Autoren nehmen nun für Di-kobalt-octacarbonyl einen analogen Bau (Abb. 7 B) an: In dieser Struktur ist jedes Kobalt von 5 CO in Gestalt einer tetragonalen Pyramide koordiniert. Die beiden Pyramiden stoßen mit einer Kante ihrer Basis aneinander und die Grundflächen sind soweit gegeneinander gewinkelt, bis für die beiden in ihrer Mitte gelegenen Kobaltatome der für

+) Nach Messung von A.SEPP, Physikal.Institut d.TH München.

eine Einfachbindung zu erwartende Abstand von ~2.5 Å erreicht ist und die trigonalen Achsen der beiden $Co(CO)_3$-Gruppen zusammenfallen. Die Co-Co-Bindung liegt in diesem Fall also nicht in der Ebene der Kohlenmonoxydbrücken, vielmehr bilden die Kobaltatome mit den Brückencarbonylen eine tetraedrische Anordnung. Für diese Struktur spricht auch, daß für $Co_2(CO)_8$ ein Dipolmoment von 1.29 Debye gefunden wurde [61], da die beiden ersten Strukturen dipollos sein sollten.

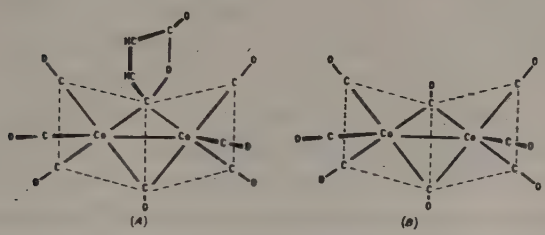


Abb. 7

Allen drei diskutierten Strukturen ist gemeinsam, daß das Brückensystem eine starre Verbindung der beiden Molekülhälften darstellt. Substituiert man nun an jeder der beiden $Co(CO)_3$-Gruppen 2 räumlich benachbarte CO-Liganden durch einen zweizähligen Liganden, wie ihn die verwendeten Diene darstellen, so muß man zumindest theoretisch mit dem Auftreten von Strukturisomeren rechnen. Für die erste genannte Struktur sind dabei zwei Isomere denkbar, die sich wie cis- und trans-Form zueinander verhalten. Für die zweite und dritte Struktur kann man am Modell je vier Isomere ableiten, von denen man jeweils zwei als eine Art cis- bzw. trans-Anordnung bezeichnen kann, die jedoch untereinander nicht völlig gleichwertig sind.

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von WILKINSON [59] konnte bei den Dien-Komplexen durch Chromatographie keine Trennung in Isomere erreicht werden. Es ist daher anzunehmen, daß sie nur in einer, bevorzugt ausgebildeten Struktur vorliegen.

In starker Vereinfachung kann man die "cis"- bzw. "trans"-Anordnung der Liganden wie in Abbildung 8 gezeigt wiedergeben. Diese Darstellung,

bei der alle Liganden in eine Ebene projiziert sind, entspricht mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit nicht völlig den tatsächlichen Gegebenheiten; sie soll nur als Anhaltspunkt dienen.

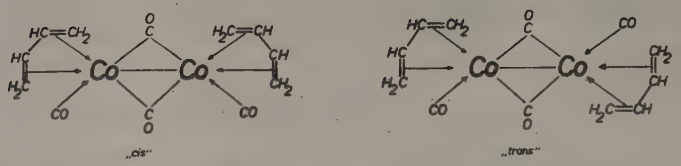


Abb. 8

Auf Grund der IR-Analyse (Auftreten von mehr als zwei Carbonylfrequenzen) und des mit 3.39 D ziemlich hohen Dipolmomentes, die beide für die Olefin-Komplexe eine zentrosymmetrische Struktur ausschließen, möchten wir einer Ligandenanordnung, wie sie in der "cis"-Form skizziert ist, den Vorzug geben. Eine Aussage über Einzelheiten der Struktur, insbesondere darüber, ob das Brückensystem eben oder räumlich gebaut ist, läßt das vorliegende Untersuchungsmaterial nicht zu. Völlige Klarheit hierüber kann erst die geplante Röntgenstrukturanalyse erbringen.

6. Kernresonanzuntersuchungen an den Olefin-Komplexen

Zur weiteren Sicherung der Struktur der bisher beschriebenen Olefin-Komplexe und besonders zur Klärung der Frage, ob tatsächlich π-gebundene Diene als Komplexliganden vorliegen, wurden die kernmagnetischen Resonanzspektren aufgenommen. Die Aufnahme erfolgte - wie auch die übrigen in dieser Arbeit angegebenen NMR-Messungen - auf einem Varian-NMR-Spektrometer Modell A 60, [Anregungsfrequenz 60 MHz]. Die Proben wurden jeweils in absolutem, N_2-gesättigtem Benzol gelöst und unter Stickstoff in 5mm starke Spezialglasröhrchen abgefüllt. Die Lage der Signale wurde mit Hilfe von Benzol und Tetramethylsilan als äußerem Standard bestimmt und dann auf die von TIERS eingeführten τ-Werte umgerechnet. Auf Tetramethylsilan als inneren Standard mußte verzichtet werden, nachdem sich alle mit

TMS vermischten Proben zersetzten, was anscheinend auf einer kleinen Verunreinigung des TMS beruhte.

Die Kernresonanzspektren der Butadien-Komplexe zeichnen sich alle durch drei charakteristische Signalgruppen aus, deren Intensitäten sich wie 2:2:2 verhalten, d.h. jede Signalgruppe wird jeweils von zwei Protonen des Butadiensystems hervorgerufen. Im allgemeinen haben im freien Olefin die an ein sp^2-hybridisiertes Kohlenstoffatom gebundenen Protonen infolge der hohen π-Elektronendichte einen chemical shift, der bei niederen Feldern liegt. In Olefin-Komplexen wird durch den durch Bindung an das Metall verursachten "Abzug von π-Elektronen" dieser shift zu höheren Feldern hin verschoben. Überraschenderweise werden in den untersuchten Butadien-Verbindungen nur die shifts zweier Protonenpaare in dieser Weise beeinflußt, während das Signal des dritten Protonenpaars weiterhin bei niedrigen Feldstärken auftritt. Wenn man nach dem Befund der Röntgenstrukturanalyse am $C_4H_6Fe(CO)_3$ [14] auch in diesen Komplexen alle C-C-Abstände als gleich ansieht, d.h. die π-Elektronen über das Kohlenstoffgerüst gleichartig verteilt sind, bedeutet dieser Befund, daß die chemical shifts nicht durch verschiedene π-Elektronendichte sondern ausschließlich durch den unterschiedlichen Abstand der einzelnen Protonen vom Zentralmetall hervorgerufen werden.

Die Signalgruppe bei niederen Feldern liegt bei den untersuchten Komplexen zwischen 5.5 und 6 (vgl. Tabelle 2) und stellt ein symmetrisches Triplett dar. Es wird den Protonen 3 und 4 zugeordnet (Abb. 9), die am weitesten vom Metall entfernt sind und von den paramagnetischen Eigenschaften der π-Elektronen so beeinflußt werden, daß ihr Signal praktisch an der gleichen Stelle wie im freien Olefin auftritt.

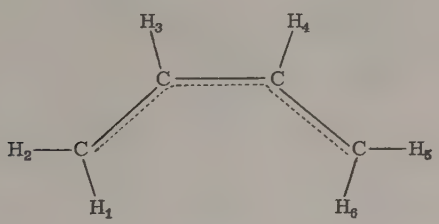


Abb. 9

Tabelle 2

Verbindung	shift τ	Form des Signals	rel. Intensität	Zuordnung Proton Nr.
$C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$	5.6	komplexes Triplett	2	3 und 4
	6.4	einfach, scharf	5	Ring
	7.8	Doppeldublett	2	2 und 5
	10.2	Doppeldublett	2	1 und 6
$(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$	5.8	komplexes, symmetr. Triplett	2	3 und 4
	8.6	Doppeldublett	2	2 und 5
	9.8	Doppeldublett	2	1 und 6
$[C_4H_6Co(CO)_2]_2$	6.0	symmetr. Multiplett Grundtyp Triplett	2	3 und 4
	8.3	aufgespalt. Dublett	2	2 und 5
	9.3	aufgespalt. Dublett	2	1 und 6
$C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$	5.7	Doppeldublett	2	3 und 4
	6.1	einfach, scharf	5	Ring
	6.5	komplex, breit, nicht aufgelöst	2	2 und 5
	8.7	schmal mit Schulter	4	CH_2-Gruppen
$C_5H_5VC_6H_{10}(CO)_2$	6.3	einfach, scharf	5	Ring
	8.4	breit, nicht aufgesp.	2	2 und 5
	8.9	einfach, scharf	6	CH_3-Gruppen
	10.7	Dublett	2	1 und 6
$[C_5H_8Co(CO)_2]_2$	6.2	Multiplett	1	4
	8.4	unsymm. Multiplett	2	2 und 5
	8.9	einfach, scharf	3	CH_3-Gruppe
	9.2	unsymm. Multiplett	2	1 und 6

Wesentlich stärker werden die vier endständigen Protonen durch das Metall abgeschirmt. Ihnen muß man aus diesem Grund die beiden Banden bei höheren Feldern zuordnen. Die Spektren lassen erkennen, daß die Kopplungskonstante zwischen den Protonen 1 und 2 bzw. 5 und 6 annähernd Null ist. Das bedeutet, daß der Winkel zwischen diesen geminalen Protonen und dem

zugehörigen Kohlenstoffatom etwa 120° beträgt [+], wie es einer sp^2-Hybridisierung entspricht. Dies deutet auf das Vorliegen eines planaren Kohlenstoffgerüstes hin, in dessen Ebene auch die Protonen zu finden sind.

Da das Zentralmetall senkrecht oberhalb der Ligandenebene angeordnet ist, werden die Protonen 1 und 6 wesentlich näher am Metall stehen (vgl. Abb. 9) und daher auch stärker abgeschirmt werden. Ihnen entspricht also die Signalgruppe, die erst bei den relativ höchsten Feldern auftritt. Es ist dies ein Doppeldublett bei τ-Werten zwischen 9 und 11. Das zweite Doppeldublett zwischen 7 und 9 läßt sich zwanglos den Protonen 2 und 5 zuordnen.

In ihrem Grundtyp gleichen sich die Spektren aller vermessenen Butadien-Komplexe. Geringe Verschiebungen in der Lage der einzelnen Signalgruppen werden durch den Wechsel im Zentralmetall und dadurch bedingte Veränderungen in Abstand und Abschirmung hervorgerufen. In den Vanadin-Komplexen, die außerdem noch den Cyclopentadienylring enthalten, tritt ein weiteres Signal in der Gegend von τ = 6.3 mit der relativen Intensität 5 auf, das den fünf Ringprotonen entspricht.

Naturgemäß müssen sich die Kernresonanzspektren der übrigen Dien-Komplexe, deren olefinische Liganden als substituierte Butadiene aufzufassen sind, von den Spektren der Butadien-Komplexe unterscheiden.

Für $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$ finden sich außer dem Signal der Ringprotonen bei τ = 6.1 drei weitere Signalgruppen mit den relativen Intensitäten 2:2:4. Im Bereich niederer Felder entspricht das Doppeldublett bei τ = 5.7 wiederum den beiden olefinischen Protonen 3 und 4. Da jedoch in diesem Fall die Kopplung mit den durch die Kohlenstoffatome des Rings ersetzten Protonen 1 und 6 wegfällt, ist das Signal weniger komplex und besser aufgelöst. Die breite, schlecht aufgelöste Signalgruppe bei 6.5 ist den Protonen 2 und 5 zuzuschreiben. Die Kopplung mit den Protonen 3 bzw. 4 einerseits und mit den Wasserstoffatomen der aliphatischen CH_2-Gruppen andererseits bedingt die hohe Komplexizität der Bande.

Da die beiden Protonen 1 und 6 substituiert sind, erscheint bei sehr hohen Feldern kein Signal. Die Bande bei 8.7 entspricht den Protonen der CH_2-Gruppen.

[+] Nach GUTOWSKY, KARPLUS und GRANT ist die Kopplung geminaler Protonen von deren Bindungswinkel abhängig und geht bei einem Winkel von 125° durch Null [62].

Der 2.3-Dimethyl-butadien-Komplex $C_5H_5VC_6H_{10}(CO)_2$ weist 4 Signalgruppen der relativen Intensitäten 2:2:5:6 auf. Die beiden intensivsten Signale entsprechen den Ringprotonen (τ = 6.3) und den beiden gleichwertigen Methylgruppen (τ = 8.9). Die breite, nicht völlig aufgelöste Bande bei 8.4 ist den Protonen 2 und 5, das Dublett bei den höchsten Feldern (τ = 10.7) wieder den Protonen 1 und 6 zuzuordnen. Erwartungsgemäß tritt das Signal der substituierten Protonen 3 und 4 bei niederen Feldern nicht mehr auf.

Das Spektrum der 2-Methyl-butadien-Verbindung $[C_5H_8Co(CO)_2]_2$ wird durch die einseitige Substitution des olefinischen Liganden recht unsymmetrisch und kompliziert. Auf Grund der relativen Intensitäten (1:2:2:3) und der Lage der Signale kann man folgende Zuordnung treffen: Das Multiplett bei tiefsten Feldern ist dem olefinischen Proton 4 zuzuschreiben, die beiden unsymmetrischen Multipletts entsprechen den Protonen 2 und 5 (τ = 8.4) bzw. 1 und 6 (τ = 9.2). Dazwischen liegt das scharfe Signal der Methylgruppe bei τ = 8.9.

Aus den kernmagnetischen Untersuchungen lassen sich folgende Aussagen ableiten:

1. In den Komplexen liegen π-gebundene, olefinische Liganden vor; eine Umwandlung in allyl-artige Systeme hat nicht stattgefunden.
2. Mit großer Wahrscheinlichkeit sind die Olefine eben gebaut und das Metall befindet sich außerhalb dieser Ebene angeordnet.
3. Die offenkettigen Diene liegen in ihrer cis-Form vor, da sich nur so die relative Lage der Signale erklären läßt.
4. Ein Vergleich der Spektren der Butadien-Komplexe mit denen der Komplexe substituierter Butadiene spricht für die Richtigkeit der getroffenen Zuordnungen.

7. Eine neuartige Di-benzol-chrom-Synthese unter UV-Bestrahlung

Chrom und seine Homologen vermögen in Gestalt der Di-aromaten-Komplexe [6,63] Elementkomplexe zu bilden, in denen das nullwertige Metall durch Einbeziehung der zweimal 6 π-Elektronen der beiden aromatischen Ringe in seine Elektronenschale Edelgaskonfiguration erreicht. Eine ähnliche Stabilisierung sollte auch durch die π-Elektronen olefinischer Systeme möglich sein. In diesem Sinne wäre ein Tris-dien-chrom(0)-Komplex durchaus denkbar, in dem die Schalenauffüllung durch die dreimal 4 π-Elektronen des Diens erfolgt.

Nach den an den Carbonylverbindungen gesammelten Erfahrungen schien es nicht ratsam, zur Darstellung eines derartigen, reinen Olefin-Komplexes von einer Carbonylverbindung wie dem Chrom-hexacarbonyl auszugehen, da hier bei einer Substitutionsreaktion sicher ein Teil der CO-Gruppen im Molekül erhalten bleibt (vgl. auch III. 1.). Andererseits scheitert eine der Di-benzol-chrom-Darstellung analoge Synthese daran, daß die konjugierten Diolefine mit Aluminiumchlorid unter Polymerisation und Zersetzung reagieren.

Als Ausgangssubstanz wurde daher das äußerst labile Chrom-triäthyl gewählt, das durch Umsetzung von wasserfreiem Chrom(III)-chlorid mit überschüssigem Äthylgrignard gebildet wird. Von diesem war zu hoffen, daß es im Entstehungszustand mit zugesetztem Olefin zum gewünschten Olefin-Komplex weiterreagieren würde. Zur Unterstützung und Anregung der Reaktion wurde auch in diesem Fall die Bestrahlung mit der UV-Lampe angewendet.

Bei Versuchen mit Butadien als olefinischer Reaktionskomponente konnten nach der in Analogie zur Di-benzol-chrom-Darstellung durchgeführten, hydrolytischen Aufarbeitung des Reaktionsprodukts keine Anzeichen für eine Komplexbildung beobachtet werden. Die Versuche wurden am Cyclohexadien(1.3) fortgesetzt. Bei Zugabe von Äthylgrignard zu wasserfreiem $CrCl_3$ in Gegenwart von Cyclohexadien trat heftige Reaktion unter Gasentwicklung ein. Das zunächst völlig unlösliche Chrom(III)-chlorid klumpte sich zusammen und ging bei weiterer Grignardzugabe unter Bildung eines braunschwarzen Gemisches in Lösung. Die Hydrolyse desselben wurde auf zwei Wegen durchgeführt. Die saure Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure ergab nur die Bildung einer durch Chrom(III)-Ionen hellgrün gefärbten, wässrigen Schicht, während die organische Phase nahezu farblos blieb. Aus ihr konnten nur Spuren einer gelbbraunen schmierigen Substanz organischer Natur isoliert werden, bei der es sich offenbar um ein Polymerisations- oder Kondensationsprodukt handelte.

In weiteren Versuchen wurde zur Aufarbeitung eine alkalisch-reduzierende Hydrolyse gewählt, wie sie bei der Di-benzol-chrom-Darstellung zur Anwendung kommt [64]. Schien es doch durchaus möglich, daß auch der Olefin-Komplex, falls sich ein solcher gebildet hatte, zunächst in einer kationischen Form vorlag. Bei Behandlung der Reaktionslösung mit Natriumdithionit in wässriger Kalilauge färbte sich das zugesetzte Benzol dunkelbraun. Nach Abtrennung von der wässrigen Schicht konnten aus der benzolischen Lösung durch Hochvakuumsublimation dunkelbraune bis schwarze Kristalle gewonnen werden.

Schon die IR-Untersuchung der schwach luftempfindlichen Verbindung bereitete der Hoffnung auf ein "Tris-cyclohexadien-chrom(0)" ein Ende, da der Komplex eindeutig als Di-Benzol-chrom identifiziert werden konnte.

Nun erhob sich die Frage, ob das Di-benzol-chrom durch Umsetzung von Chrom(III)-chlorid mit Cyclohexadien oder aber durch Reaktion eines Zwischenproduktes mit dem bei der Hydrolyse vorgelegten Benzol entstanden war. Zur Klärung des Sachverhalts wurden zwei weitere Versuche unternommen. Zunächst wurde bei sonst unveränderter Versuchsführung bei der Hydrolyse Toluol anstelle von Benzol zugesetzt, wodurch gleichzeitig eine bessere Kühlung ermöglicht wurde. Wiederum wurde in ca. 15proz. Ausbeute Di-benzol-chrom, nicht etwa Di-toluol-chrom aufgefunden. Damit ist sichergestellt, daß der Aromaten-Komplex nicht erst bei der Hydrolyse entstanden war, sondern sich offensichtlich aus Cyclohexadien gebildet hatte. In einem weiteren Versuch wurde bei der Grignardierung des Chrom(III)-chlorids Benzol anstelle von Cyclohexadien eingesetzt. In diesem Fall war nach der alkalisch-reduzierenden Hydrolyse die organische Schicht nur schwach gelbstichig und enthielt offensichtlich kein Di-benzol-chrom.

Die Tatsache, daß die Reaktion mit Benzol nicht ablief, deutet darauf hin, daß intermediär doch ein Cyclohexadien-Metall-Komplex eine Rolle spielt. Die Dehydrierung des Cyclohexadiens zum aromatischen System des Benzols geht offensichtlich innerhalb dieses Zwischenkomplexes vor sich. Als Acceptor für die beiden freiwerdenden Wasserstoffatome könnte dabei einerseits überschüssiges Cyclohexadien dienen, welches zu Cyclohexen oder Cyclohexan hydriert wird. Eine ähnliche Reaktion dürfte der Bildung von Benzol-chrom-tricarbonyl aus Chrom-hexacarbonyl und Cyclohexadien zugrunde liegen [65]. Andererseits könnten auch Äthylreste unter Bildung von Äthan Wasserstoff aufnehmen.

Diese neuartige Di-benzol-chrom-Synthese könnte insofern Bedeutung gewinnen, als es vielleicht über die Verwendung entsprechend substituierter Cyclohexadien-Derivate gelingen könnte, bisher nicht zugängliche Diaromaten-Komplexe mit funktionellen Gruppen darzustellen. Diese Möglichkeiten stehen im Arbeitskreis z. Z. noch in Untersuchung. Inzwischen konnte schon die ursprüngliche Annahme, daß bei der Reaktion weniger die UV-Anregung als die von der UV-Lampe abgegebene Wärme eine ausschlaggebende Rolle spielt, insofern widerlegt werden, als die Ausbeuten an Di-benzol-chrom bei einer rein thermisch durchgeführten Reaktion nur etwa ein Fünftel gegenüber der UV-Reaktion betragen [66].

II. π-Cyclopentadienyl-π-crotyl-chrom(II)-dicarbonyl

Im Rahmen der Untersuchungen an reinen und gemischten Metall-carbonylverbindungen wurde auch das dimere Cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl [67] untersucht. Beim $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ sind die beiden Molekülhälften nur durch eine Chrom-Chrom-Bindung miteinander verknüpft. Die Ergebnisse der am homologen $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$ durchgeführten Röntgenstrukturanalyse [68] dürften mit großer Wahrscheinlichkeit auch für die Chromverbindung zutreffen. Demnach ist jedes Metallatom von einem dreizähligen Cyclopentadienyl-Ring und drei CO-Gruppen koordiniert. Die Metall-Metall-Bindung verhilft beiden Zentralatomen zur Edelgaskonfiguration.

Substitutionsversuche an den CO-Gruppen von $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ mittels diolefinischer Liganden schienen vor allem deshalb von Interesse, weil hier unter Umständen die Ausbildung einer Olefin-Brücke zwischen den beiden Molekülhälften möglich sein sollte. Butadien wurde bisher erst in einem derartigen Brückenkomplex bekannt [69].

1. Umsetzung von Bis-[cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl] mit Butadien(1.3)

Zur Umsetzung wurde dimeres Cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl in Gegenwart von Butadien mit UV-Licht bestrahlt. Schon bei den ersten Versuchen zeigte sich, daß die Reaktion gegenüber dem monomeren Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl nur sehr viel zögernder verlief. Die Lösung nahm zwar bald eine gelbgrüne Färbung an, doch wurde nur geringe Gasentwicklung beobachtet. Es erwies sich daher als zweckmäßig, die Bestrahlung über längere Zeiträume auszudehnen. Wegen der Versorgung des Kühlturms mit Trockeneis war ein kontinuierlicher Tag- und Nachtbetrieb nicht möglich. Aus diesem Grund wurde die Reaktion über Nacht jeweils unterbrochen und die Bestrahlung über mehrere Tage durchgeführt.

Trotz Versuchszeiten von 20-30 Stunden enthielt der Reaktionsrückstand, der nach Abziehen der flüssigen Bestandteile i.Vak. zurückblieb, noch größere Mengen unveränderten Ausgangsmaterials, das bei der Hochvakuumsublimation als Hauptprodukt erhalten wurde. Daneben wurden aber noch orangegelbe Kristalle in geringer Ausbeute beobachtet, die durch mehrmalige Resublimation gereinigt werden konnten. Als günstiger für die Aufarbeitung erwies es sich, den Reaktionsrückstand zunächst mehrmals

mit einem Kohlenwasserstoff wie Pentan auszuziehen, wobei in erster Linie das besser lösliche Reaktionsprodukt in Lösung ging, während die Hauptmenge an $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ zurückblieb. Von diesem wurde die gelbe Lösung direkt in ein geeignetes Sublimationsgefäß filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und im Hochvakuum bei 100-120^0 sublimiert. Die dabei anfallenden, gelben Kristalle konnten durch Resublimation oder besser durch Umkristallisieren aus Hexan gereinigt werden.

Auf diese Weise wurde das Umsetzungsprodukt in gelben Kristallen erhalten, die im Gegensatz zu den meisten bisher beschriebenen Olefin-Komplexen im zugeschmolzenen Röhrchen unter N_2 einen definierten Schmelzpunkt bei 118-121^0 zeigten. Für die in organischen Medien gut lösliche Verbindung wurde durch die Analyse die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}CrO_2$ ermittelt. Im IR-Spektrum des Komplexes wiesen zwei starke Absorptionen in der Gegend von 5.2 μ auf das Vorliegen von mindestens zwei Carbonylgruppen hin. Diese Tatsache und die Entstehungsweise der Verbindung gaben Veranlassung, den Komplex zunächst als ein "Cyclopentadien-chrom(0)-butadien(1.3)-dicarbonyl", "$C_5H_6CrC_4H_6(CO)_2$", zu formulieren. Damit schien er sich dem kurz zuvor auf anderem Wege aufgefundenen "$(C_5H_6)_2Cr(CO)_2$" an die Seite zu stellen [70], nur daß in diesem Fall dann Butadien die Rolle des zweiten Dien-Liganden übernommen hatte. Für beide Komplexe wäre auf Grund der Koordination mit den zweimal 4 π-Elektronen der beiden olefinischen Liganden und den beiden Elektronenpaaren der beiden Carbonylgruppen Edelgaskonfiguration und damit besondere Stabilität zu erwarten.

Die im Sinne dieser Formulierung als Cyclopentadien-Komplex notwendige Aufnahme eines Protons am Cyclopentadienyl-Ring, sollte zwar im Verlauf der Reaktion prinzipiell möglich sein, war jedoch bei der sonst beobachteten Stabilität und hohen Bildungstendenz des symmetrisierten Fünfrings immerhin erstaunlich. Andererseits ließ das IR-Spektrum, das näheren Aufschluß über die Konstitution der Verbindung geben sollte, auch eine Deutung als Cyclopentadienyl-Komplex zu. Ähnliche Schwierigkeiten hatten sich auch bei den zu diesem Zeitpunkt noch als Cyclopentadien-Komplexen aufgefassten "$(C_5H_6)_2Cr(CO)_2$" und "$Ni(C_5H_6)_2$" [71] ergeben.

2. Strukturuntersuchungen

Als kurze Zeit später durch kernmagnetische Resonanzuntersuchungen die Struktur der erwähnten Nickelverbindung als die eines π-Cyclopentadienyl-π-cyclopentenyl-nickel(II) aufgeklärt [72] und kurz darauf auch dem "$(C_5H_6)_2Cr(CO)_2$" eine analoge Struktur als π-Cyclopentadienyl-π-cyclopentenyl-chrom(II)-dicarbonyl [73] zugewiesen werden konnte, wurde auch für den hier beschriebenen "Butadien"-Komplex eine Absicherung der Struktur durch Kernresonanzuntersuchung unumgänglich.

Bei der Aufnahme des Kernresonanzspektrums von $C_{11}H_{12}CrO_2$ in benzolischer Lösung unter den bereits früher angegebenen Bedingungen (vgl. Kap. I. 6.) wurden die in Tabelle 3 aufgeführten Werte erhalten:

Tabelle 3

shift τ	Form des Signals	rel. Intensität	Zuordnung
6.2	einfach, scharf	5	Fünfring
6.6	kompl. Multiplett	1	H_A
7.7	Doppeldublett	1	H_B
8.7	Dublett	3	CH_3
9.2	kompl. Multiplett	1	H_D
9.9	Doppeldublett	1	H_C

Die Auffindung von 6 Signalgruppen mit den relativen Intensitäten 5:3:1:1:1:1 ließ sich nicht mit der ursprünglichen Auffassung als Bisdien-Komplex, wohl aber mit der bereits vermuteten Formulierung als π-Cyclopentadienyl-π-crotyl-chrom(II)-dicarbonyl, $C_5H_5CrC_4H_7(CO)_2$, vereinbaren. Das bedeutet, daß im Komplex der anionische, symmetrisierte Fünfring unverändert vorliegt, während Butadien unter Wasserstoffaufnahme in das Crotylsystem umgewandelt worden ist. Für die Beschreibung des Komplexes ist es dabei mehr formaler Natur, ob man den Crotylrest im Komplex als radikalischen Drei-Elektronendonor, gebunden an einfach positives Chrom, betrachtet, oder ob man ihn - wie es in dieser Arbeit geschehen soll - als anionisches 4-π-Elektronensystem mit zweiwertigem Zentralmetall formuliert.

Die einzelnen Signale des Kernresonanzspektrums lassen sich auf Grund der Intensitäten, der relativen Lage der Protonen im Komplex und durch Vergleich mit den Spektren der Olefin-Komplexe (Kap. I. 6) wie folgt zuordnen:

Die scharfe Bande bei τ = 6.2 wird durch die 5 Ringprotonen verursacht. Das komplexe Multiplett im Bereich olefinischer Wasserstoffatome (τ = 6.6) entspricht Proton H_A (vgl. Abb. 10).

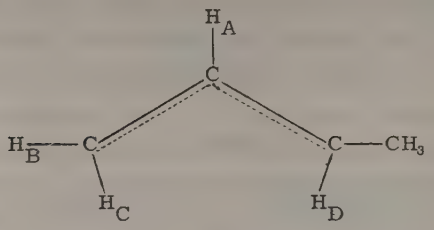


Abb. 10

Das Doppeldublett bei τ = 7.7 wird Proton H_B und das Dublett bei τ = 8.7 mit der relativen Intensität 3 der Methylgruppe zugeschrieben. Die Signale bei höchsten Feldern werden den beiden Protonen H_D (τ = 9.2) und H_C (τ = 9.9) zugeordnet, da diese am meisten vom Metall abgeschirmt werden.

Da nach LANPHER [74] im Allyl-Anion eine erhebliche Energieschranke eine freie Rotation um die C-C-Bindungen verhindern sollte, muß man beim Crotyl-Anion mit dem Auftreten von Isomeren rechnen, je nachdem ob die endständige Methylgruppe in "syn"- oder "anti"-Stellung relativ zum mittleren Proton H_A steht. (Abb. 10 gibt die "syn"-Form wieder; die "anti"-Form entsteht durch Vertauschen der Positionen von H_D und der Methylgruppe.) Da im Kernresonanzspektrum nur eine Bande für die Methylgruppe auftritt, muß man das Vorliegen eines Isomerengemisches ausschließen. Die Entscheidung, welche der beiden Formen im gegebenen Fall vorliegt, wurde zugunsten der "syn"-Form gefällt (vgl. auch Abb. 12, I). Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß das Signal für die Methylgruppe bei relativ niederen Feldern und noch unterhalb der Bande von Proton H_D erscheint.

Im π-Cyclopentadienyl-π-crotyl-Komplex des Nickels, $C_5H_5NiC_4H_7$, liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt, d.h. der chemical shift der Methylgruppe beträgt 9.9, der von Proton H_D nur 8.1, so daß für diesen Komplex eine "anti"-Stellung der Methylgruppe anzunehmen ist [75]. Im Gegensatz zu diesen beiden π-Crotyl-Derivaten werden beim bereits erwähnten π-Crotyl-kobalttricarbonyl, $C_4H_7Co(CO)_3$ [55-57], offensichtlich beide Isomere gleichzeitig gebildet [58,76].

Die π-Cyclopentadienyl-π-crotyl-Struktur des Chrom-Komplexes konnte auch durch eine verfeinerte IR-Analyse bestätigt werden. Der π-gebundene Fünfring gibt sich durch die Frequenzen 1435, 1116, 1009 und 837/829 cm^{-1} zu erkennen [44]. Für den Crotyl-Liganden sind vor allem folgende Banden charakteristisch[77]: 2882, 1504, 1453, 1376, 1297, 1236, 1193, 1015 cm^{-1}. Schließlich werden die beiden sehr starken Absorptionen bei 1942 und 1872 cm^{-1} (in Cyclohexan aufgenommen) durch die beiden Carbonylgruppen hervorgerufen, deren erste Deformationsschwingung bei 661 cm^{-1} liegt.

Auf Grund der physikalischen Untersuchungsergebnisse kann die Struktur des π-Cyclopentadienyl-π-crotyl-chrom(II)-dicarbonyls, $C_5H_5CrC_4H_7(CO)_2$, als gesichert angesehen werden. Es stellt somit ein weiteres Beispiel für die in letzter Zeit zahlreich bekannt gewordenen "π-dienyl-π-enyl"-Komplexe dar, mit deren Auftreten man offenbar bevorzugt in Kombination mit dem symmetrisierten Cyclopentadienyl-Ring rechnen muß [72,73,75,76,78,79].

Auch in der Dienyl-enyl-Struktur kann man für das Zentralmetall Edelgaskonfiguration voraussetzen. Die Schale des formal zweiwertigen Chroms wird durch die 6 π-Elektronen des symmetrisierten Fünfrings, die 4 π-Elektronen des anionischen Crotyl-Liganden und die beiden Elektronenpaare der Carbonylgruppen zur Kryptonschale aufgefüllt (Abb. 11).

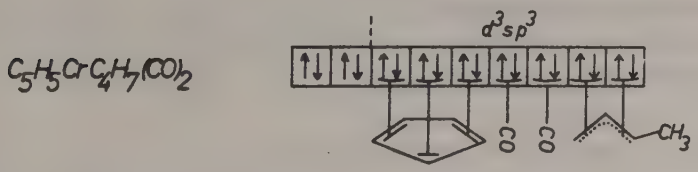
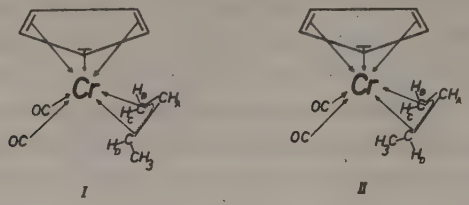


Abb. 11

Für das Zentralatom resultiert daraus, wie auch im $C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$, die für Chrom etwas ungewöhnliche Koordinationszahl 7, die jedoch beim homologen Molybdän(II) bereits seit einiger Zeit bekannt ist [80]. Der für den Komplex zu erwartende Diamagnetismus folgt aus dem Verhalten bei der Kernresonanzuntersuchung.

Einen schematisierten Vorschlag für die räumliche Verteilung der Liganden zeigt Abbildung 12:



I II

Abb. 12

Es ist anzunehmen, daß das zentrale Chromatom zentrisch zur Ringebene und senkrecht zu der durch die Kohlenstoffatome des ebenen Crotylsystems gebildeten Fläche angeordnet ist. Die beiden Carbonylgruppen dürften wie beim $C_5H_5CrC_5H_7(CO)_2$, für welches ein Dipolmoment von 3.49 ± 0.06 Debye gefunden wurde [81], in einer Art cis-Konfiguration anzutreffen sein, wofür auch das Auftreten von zwei Carbonylfrequenzen spricht. Wie bereits erwähnt ist auf Grund der kernmagnetischen Untersuchung Struktur I der Vorzug zu geben.

Abschließend sei noch erwähnt, daß analoge Versuche mit Butadien am dimeren Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl nicht zur Isolierung eines Olefin- oder Crotyl-Komplexes führten. Dies dürfte in erster Linie wohl auf die grundsätzlichen Strukturunterschiede zwischen $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ und $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ zurückzuführen sein, da für letzteres das Vorliegen von Carbonylbrücken wahrscheinlich gemacht werden konnte [82].

III. Zur π-Komplexbildung des Äthylens: Darstellung von Mesitylen-chrom-äthylen-dicarbonyl und Auffindung eines Cyclopentadienyl-chrom-dinitrosyl-carbonyl-Kations

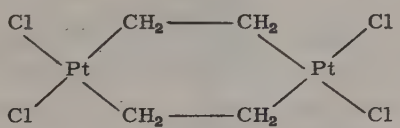
1. Über das Wesen der Metall-Olefin-Bindung

Die erste stabile und definierte Metall-Olefin-Verbindung wurde bereits 1827 von ZEISE in Gestalt des "$C_2H_4PtCl_2$" aufgefunden und kurz darauf zusammen mit dem komplexen Salz $K[PtCl_3C_2H_4]$ beschrieben [83]. Die anfänglich recht umstrittenen Verbindungen blieben lange Zeit die einzigen Vertreter ihrer Klasse und noch 1940 war nur eine geringe Zahl ähnlicher Komplexe bekannt, die sich vor allem auf die Elemente Platin und Palladium beschränkten [84].

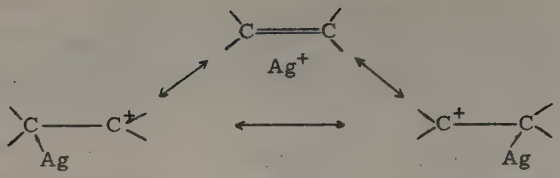
Die nur zögernde Entwicklung auf diesem interessanten Gebiet der Komplexchemie dürfte nicht zuletzt neben präparativen Schwierigkeiten vor allem auch durch die Sonderstellung begründet sein, die man der Metall-Olefin-Bindung auch nach der allgemeinen Anerkennung der Elektronentheorie der Valenz einräumen mußte. Fehlte doch dem Olefin das "freie" Elektronenpaar, das bei den herkömmlichen Liganden die koordinative Beziehung zum Metall herstellt.

Es nimmt daher nicht wunder, daß die ZEISE'schen Verbindungen und die ihnen verwandten Komplexe Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und Diskussionen bildeten [84,85]. Von diesen Arbeiten seien die wichtigsten kurz aufgeführt, um einen Überblick über die Entwicklung des Problems der Metall-Olefin-Bindung aufzuzeigen.

Während PFEIFFER [86] den ZEISE-Komplex als eine Art "organische Molekülverbindung", jedoch bereits mit Halogenbrücken, formulierte, schlug KHARASCH 1936 für das dimere [87] Bis-äthylen-platin-dichlorid eine Struktur mit Äthylenbrücken vor [88]:



Erste Versuche, mittels quantenmechanischer Behandlung zur Lösung des Bindungsproblems beizutragen, stammten von WINSTEIN und LUCAS, die für Olefin-Komplexe des einwertigen Silbers eine Resonanzstabilisierung nach



formulierten [89].

Die erste Behandlung des Problems mit Hilfe der "molecular orbital"-Theorie, die dann zur modernen Anschauung über die Olefin-Bindung führte, nahm DEWAR ebenfalls am Beispiel der kationischen Silber-Olefin-Komplexe vor [12]. Danach ist die Bindung des ungesättigten Systems an das Metall zweifacher Natur: einerseits greifen die π-Elektronen des Olefins auf ein unbesetztes orbital des Zentralmetalls unter Ausbildung einer normalen σ-Bindung über, andererseits können Elektronen aus besetzten d-Schalen des Metalls mit den anti-bindenden orbitals des Olefins kombinieren, wobei eine π-Bindung entsteht.

CHATT und DUNCANSON [13] übertrugen diese Vorstellungen auf die Platin-Olefin-Komplexe: hier entsteht die rotationssymmetrische σ-Bindung aus der Kombination der π-Elektronen mit einem der vier durch Hybridisierung entstandenen dsp^2-orbitals des Platins. Die π-Bindung erfolgt durch "back-donation", d.h. Rückbindung aus einem besetzten dp-hybridisierten orbital des Zentralmetalls in das unbesetzte anti-bindende orbital des Olefins.

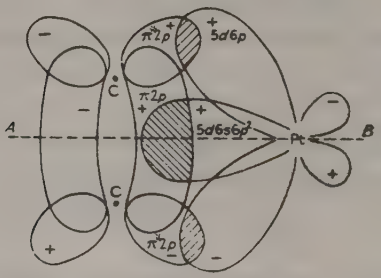


Abb. 13

Die Autoren bedienten sich für die Stützung ihrer in Abb. 13 wiedergegebenen Bindungsauffassung in erster Linie physikalischer Untersuchungen. Von besonderer Wichtigkeit ist dabei die Beobachtung, daß im IR-Spektrum von Olefin-Komplexen zwar noch eine der Doppelbindung zuzuschreibende Absorption auftritt, daß diese Bande jedoch allgemein nach niederen Wellenzahlen hin verschoben ist. Diese Verlagerung der Doppelbindungsbande zeigt eine Schwächung der olefinischen Doppelbindung an, die einerseits durch Verminderung der π-Elektronendichte bedingt ist und andererseits durch teilweise Besetzung des anti-bindenden orbitals hervorgerufen wird. Die Größe der Verschiebung ist gleichzeitig ein Maß für die Stabilität des Komplexes.

Die Schwächung der C=C-Doppelbindung durch Abzug von π-Elektronen konnte auch röntgenographisch am $C_2H_4PtCl_2 \cdot NH(CH_3)_2$ nachgewiesen werden, da dort der C=C-Abstand mit 1.47 Å gegenüber 1.34 Å im freien Olefin beträchtlich vergrößert ist [90].

Diese von DEWAR und CHATT erstmals formulierten Bindungsvorstellungen haben inzwischen allgemeine Anerkennung gefunden. Sie lassen sich mit gewissen Abwandlungen auch auf die anderen Olefin-Komplexe übertragen. Bei mehrfach ungesättigten Liganden besteht ein gewisser Unterschied zwischen konjugierten und nicht-konjugierten Olefinen als Bindungspartnern. Während letztere angenähert als zwei isolierte Monoolefine betrachtet werden können, vermuteten für konjugierte Systeme erstmals HALLAM und PAUSON [11], daß diese infolge der Delokalisierung der π-Elektronen ähnlich wie aromatische Liganden mit der Gesamtheit ihrer π-Elektronen die Bindungsbeziehung zum Metall aufnehmen. Die Röntgenstrukturanalyse des Butadien-eisen-tricarbonyls bestätigte diese Annahme [14].

Für die räumliche Lage von Metall und Olefin ist die π-Elektronendichte ausschlaggebend. Da diese oberhalb eines $\rangle C{=}C\langle$-Systems am größten ist, befindet sich auch das Metall senkrecht zu dessen Ebene angeordnet.

Die Überlappung der an der Rückbindung beteiligten orbitals ist im allgemeinen geringer als die zwischen den π-Elektronen des Olefins und dem unbesetzten Metall-orbital. So wird insgesamt gesehen negative Ladung auf das Metall übertragen, was eine Positivierung des Olefins bedeutet. Andererseits versucht das Zentralatom infolge der geringen Elektronegativität der Übergangsmetalle diesen negativen Ladungsüberschuß auf die Liganden zu verteilen. Eine Möglichkeit dazu ist eine verstärkte Rückbindung zum

Olefin hin. Besser dienen der Stabilisierung jedoch andere Liganden, die neben ihren Donorfunktionen auch Acceptoreigenschaften auszuüben vermögen. Besonders geeignet hierfür sind z.B. Halogen-Liganden auf Grund ihres stark elektronegativen Charakters. Derartige Komplexe zeichnen sich neben relativer Stabilität durch ein hohes Dipolmoment aus.

Als ähnlich stabilisierend haben sich ferner Carbonylgruppen erwiesen. Auch hier erfolgt eine Ladungsverschiebung vom Olefin über das Metall zum CO-Liganden. Dieser Elektronenübergang vom Metall auf die CO-Gruppe findet in Resonanzstrukturen wie

$$\overset{\ominus}{\text{Me}}\text{-C}\equiv\overset{\oplus}{\text{O}}| \longleftrightarrow \text{Me}=\text{C}=\underline{\text{O}} \longleftrightarrow \overset{\oplus}{\text{Me}}\equiv\text{C}-\underline{\overset{\ominus}{\text{O}}}|$$

seinen Ausdruck und bewirkt sowohl eine Verfestigung der Olefin-Metall- als auch der Metall-Carbonyl-Bindung. Diese wechselseitige Stabilisierung erklärt die allgemeine Erfahrungstatsache, daß mit zunehmender Substitution die CO-Gruppen immer fester gebunden erscheinen [9]. Sie dürfte auch maßgeblich dafür verantwortlich sein, daß bei den in Kap. I. beschriebenen Substitutionsreaktionen immer ein Teil der Carbonylgruppen im Molekül erhalten blieb.

2. Mesitylen-chrom(0)-äthylen-dicarbonyl

Während bei den bisher bekannten Metall-Komplexen des Äthylens als stabilisierende Liganden in erster Linie Halogenatome Verwendung fanden, muß nach den eingangs wiedergegebenen theoretischen Überlegungen eine ähnliche Verfestigung der Äthylen-Metall-Bindung auch durch Carbonylgruppen möglich sein. Nachdem es unter UV-Anregung gelungen war, eine ganze Reihe konjugierter 1.3-Diolefine in verschiedene Carbonylverbindungen als Komplexliganden einzuführen, konnte man einer ähnlichen Umsetzung mit Äthylen gute Erfolgsaussichten einräumen.

Die Versuche setzten wieder am Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl ein, jedoch konnte bei diesem die Bildung eines stabilen Äthylen-Komplexes nicht wahrscheinlich gemacht werden. Bei der Bestrahlung in Gegenwart von Äthylen zersetzte sich ein Teil der Vanadinverbindung unter Metallabscheidung, der Rest wurde unverändert zurückerhalten. Auch die Versuche an dem sonst so reaktionsbereiten Di-kobalt-octacarbonyl verliefen negativ.

Hier entstand in der Hauptsache neben Zersetzungsprodukten das schon früher in Nebenreaktionen beobachtete tetramere Carbonyl. Ungleich erfolgreicher gestalteten sich die im Arbeitskreis betriebenen Untersuchungen am Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl, aus dem in einer durch UV-Licht angeregten Reaktion ein Mono-äthylen-derivat erhalten werden konnte: $C_5H_5MnC_2H_4(CO)_2$ [91]. Es stellt den ersten Äthylen-Komplex in der 7. Nebengruppe dar. Die Untersuchungen wurden in der 6. Nebengruppe am Sechsring-Aromatenkomplex Mesitylen-chrom-tricarbonyl fortgesetzt. Das Mesitylen-Derivat wurde deshalb gewählt, weil es einerseits leichter darzustellen ist als die entsprechende Benzolverbindung und weil es andererseits durch den induktiven Effekt der Methylgruppen eine höhere π-Elektronendichte im Ring aufweist und damit der Komplex erhöhte Stabilität besitzt.

a. Darstellung von $C_6H_3(CH_3)_3CrC_2H_4(CO)_2$

Für die Umsetzung mit Mesitylen-chrom-tricarbonyl erwies es sich wegen des tiefen Siedepunktes des Äthylens (-104^0) als nicht zweckmäßig, das Olefin ähnlich wie Butadien an einer Kühlvorrichtung in die Reaktionslösung einzukondensieren und auf diese Weise Rückflußbedingungen herbeizuführen. Um aber dennoch nicht auf druckloses Arbeiten im offenen System verzichten zu müssen, wurde während der Bestrahlung Äthylen langsam durch die Reaktionslösung geleitet. Da mit diesem Gasstrom gleichzeitig das gebildete Kohlenmonoxyd mit abgeführt wurde, mußte sich diese Versuchsanordnung auf die Reaktion außerdem beschleunigend durch Hintanhaltung der Rekombination auswirken (vgl. Kap. I. 2.).

In Vorversuchen verfärbten sich die gelben Lösungen von $C_6H_3(CH_3)_3Cr(CO)_3$ in Gegenwart von Äthylen unter UV-Lichtbestrahlung bald nach rotorange bis rot. Die Tendenz zu Zersetzungsreaktionen unter Bildung unlöslicher Produkte schien nur gering zu sein, andererseits zeigten IR-spektroskopische Untersuchungen des Reaktionsrückstandes das Vorhandensein komplex-gebundenen Äthylens an. Die Isolierung des offenbar gebildeten Äthylen-Komplexes erwies sich jedoch als äußerst schwierig.

Anfängliche Versuche, durch Hochvakuumsublimation des Umsetzungsproduktes zum Ziel zu kommen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Bei $60-80^0$ konnten zwar orangerote Kristalle erhalten werden, doch schwankte deren Zusammensetzung stark. Die Werte der Kohlenstoff-Wasserstoff-Analysen lagen in der Regel zwischen denen des Ausgangsmaterials und den

für ein Mono-äthylenderivat zu erwartenden Beträgen. Als Arbeitshypothese wurde daher in Analogie zum Mangan [91] die Bildung eines einfach substituierten Produktes nach

$$C_6H_3(CH_3)_3Cr(CO)_3 + C_2H_4 \xrightarrow{UV} C_6H_3(CH_3)_3CrC_2H_4(CO)_2 + CO$$

angenommen.

Bei Resublimation des Kristallgemisches änderten sich die Analysenwerte in Richtung auf unsubstituiertes Mesitylen-chrom-tricarbonyl, gleichzeitig hellte sich die Farbe nach gelb auf. Offensichtlich zerfiel die Äthylenverbindung unter Rückbildung des Ausgangsmaterials. Auch sehr schonende Sublimation bei nur 50-55° über längere Zeiträume brachte keine Änderung des Bilds.

Als nächstes Reinigungsverfahren wurde die Säulenchromatographie zu Hilfe genommen. Als Adsorbens diente dabei Aluminiumoxyd verschiedener Aktivitätsstufen bzw. Cellulose, als Eluierungsmittel wurden aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe bzw. Gemische verwendet. Unter den gewählten Bedingungen erfolgte jedoch in allen Fällen entweder Zersetzung der Komplexverbindung auf der Säule oder aber es war kein Trenneffekt zu beobachten. Mithin schied auch diese Methode für die Aufarbeitung aus.

Bei Umkristallisationsversuchen zeigte das Umsetzungsprodukt eine etwas geringere Löslichkeit als die Ausgangsverbindung. Gleichzeitig mußte aber festgestellt werden, daß bei Temperaturerhöhung über etwa 50° in der Lösung bereits Zersetzung eintrat. Dennoch schien eine Trennung auf Grund der Löslichkeitsunterschiede noch die besten Aussichten für eine Reindarstellung des Äthylen-Komplexes zu bieten. Auf dieser Grundlage wurden daher die Versuche fortgesetzt.

Zunächst wurden auch bei der Bestrahlungsreaktion einige Variationen vorgenommen. Als Lösungsmittel kamen wegen der relativ schwachen Donoreigenschaften des Äthylens nur solche ohne eigene Donorfunktion in Frage. Vom Gebrauch aromatischer Kohlenwasserstoffe wie Benzol, die etwas bessere Lösungseigenschaften aufwiesen, wurde wieder abgesehen, weil bei diesen die Gefahr eines Aromatenaustausches mit dem komplex-gebundenen Mesitylen gegeben war [92]. Von den aliphatischen Kohlenwasserstoffen erwies sich letztlich Hexan als am besten geeignet, da die damit bei der Bestrahlung erzielte

Reaktionstemperatur hinsichtlich Bildungstendenz und Zersetzung des Komplexes offensichtlich am günstigsten lag. Besonders wichtig bei der Reaktion war weiterhin, daß man eine Verlegung des Gaseinleitrohres vermied, da bei einer Unterbrechung des Äthylenstroms rasch Zersetzung der Lösung eintrat. Wegen der Sauerstoffempfindlichkeit des gelösten Komplexes war außerdem guter N_2-Schutz unumgänglich.

Für die weitere Aufarbeitung wurde der im folgenden beschriebene Weg beschritten: Nach mehrstündiger Bestrahlung wurde die dunkelrote Lösung über Filterflockenmasse filtriert. [Ist die Lösung gelbgrün gefärbt, was aus ungeklärten Gründen mitunter vorkommt, so lohnt sich meist die weitere Aufarbeitung nicht.] Beim Einengen des Filtrats schieden sich bald rote Kristalle ab. Bevor sich gegen Ende auch ein gelbgrünes Produkt absetzte, wurde rasch abfiltriert. Der gelbrote bis rote Rückstand ist von unterschiedlicher Reinheit. Er konnte gegebenenfalls durch vorsichtiges Behandeln mit warmem Hexan weiter gereinigt werden. Zurück blieben rote Kristalle, die durch die Gesamtanalyse als das erwartete Monoderivat Mesitylen-chrom-äthylen-dicarbonyl, s-$C_6H_3(CH_3)_3CrC_2H_4(CO)_2$, identifiziert werden konnten. Es stellt die erste Äthylenverbindung des Chroms dar.

b. Eigenschaften und Strukturuntersuchungen

Eine Reihe der Eigenschaften von Mesitylen-chrom-äthylen-dicarbonyl wurde bereits im Vorhergegangenen kurz erwähnt. Die Löslichkeit in organischen Medien wie Benzol oder Hexan ist befriedigend. Die Lösungen beginnen sich auch unter Stickstoff bei Temperaturen über etwa 50^0 zu zersetzen. Ebenso ruft Luftzutritt schnellen Zerfall unter Abscheidung grüner Flocken hervor. Die roten Kristalle, die gegen Sauerstoff beständiger sind, färben sich unter N_2 im zugeschmolzenen Röhrchen ab 100^0 vor Erreichen eines Schmelzpunktes unter Zersetzung dunkel. Im Hochvakuum ist die Verbindung ab etwa 60^0 sublimierbar, jedoch erfolgt dabei zum Teil bereits Äthylenabspaltung unter Rückbildung von Mesitylen-chrom-tricarbonyl, so daß man ein Gemisch beider Verbindungen als Sublimat erhält. Weiterhin ist festzustellen, daß der Komplex schwach lichtempfindlich ist. Der primäre Schritt bei der Zersetzung am Licht dürfte ebenfalls in einer Abspaltung des Olefins zu suchen sein. Nur so läßt sich erklären, daß der Komplex nicht sofort durch das intensive Licht der UV-Lampe zerstört wird, denn bei der Darstellung ist Äthylen im großen Überschuß vorhanden und verschiebt dadurch das Zerfallsgleichgewicht in Richtung auf die Produktbildung.

Die IR-spektroskopische Untersuchung von $C_6H_3(CH_3)_3CrC_2H_4(CO)_2$ bestätigt die angenommene Struktur. Im IR-Spektrum der festen Verbindung ist das komplex-gebundene Äthylen durch Banden bei 1497 und 1209 cm^{-1} zu erkennen, dem zentrisch π-gebundenen Mesitylen entsprechen Absorptionen z.B. bei 3059, 2984, 2889, 1451, 1421, 1376 cm^{-1}, die beiden CO-Liganden werden durch Banden bei 1919 und 1862 cm^{-1} (in Cyclohexan) charakterisiert.

Im Kernresonanzspektrum des Äthylenkomplexes zeigten sich erwartungsgemäß nur drei Protonensignale, deren Intensitäten sich wie 3:4:9 verhalten. Die Zuordnung kann auf Grund der Intensitäten getroffen werden. Den drei Protonen am aromatischen Ring kommt demnach das Signal bei τ = 6.42 zu, den Protonen des olefinischen Liganden entspricht der Peak bei τ = 8.68, während den Methylgruppen die intensivste Bande bei τ = 8.95 zuzuschreiben ist. Das Auftreten nur eines Signals für die vier Protonen des Äthylens bedeutet, daß sie sich alle im gleichen Abstand vom Metall befinden und dadurch gleiche Beeinflussung ihres chemical shifts erfahren. Eine derartige Anordnung ist nur möglich, wenn das Metall senkrecht mitten über der Ebene des Olefins im Bereich der größten π-Elektronendichte gebunden ist.

Das im Komplex nullwertig vorliegende Chrom erreicht durch Koordination mit dem dreizähligen, aromatischen Ring, mit den beiden CO-Gruppen und mit dem π-Elektronenpaar des Olefins Edelgaskonfiguration (Abb. 14):

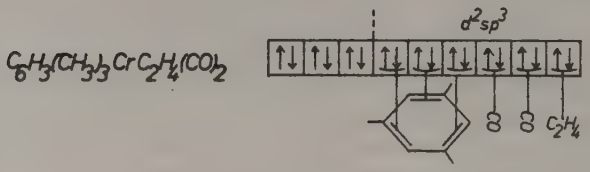


Abb. 14

Die Untersuchung auf der magnetischen Waage ergab für den diamagnetischen Durchdringungskomplex folgende molare Suszeptibilitäten: +)

+) Nach Messung von H. MOEDL, Physikal.Instit.d.TH München

$$\chi_{Mol}^{294^0K} = -189.7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{Mol}^{191^0K} = -158.9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{Mol}^{90^0K} = -94.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

Die d^2sp^3-Hybridisierung des Zentralatoms legt für den räumlichen Aufbau von $C_6H_3(CH_3)_3CrC_2H_4(CO)_2$ oktaedrische Anordnung der Liganden nahe (Abb. 15). Drei Positionen besetzt der Sechsring, die übrigen werden von den beiden CO-Liganden und von Äthylen eingenommen.

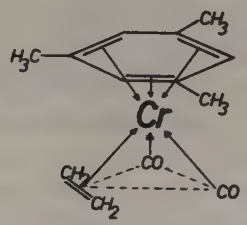


Abb. 15

3. Komplexbildungsversuche am Cyclopentadienyl-chrom-dinitrosyl-chlorid

Gleichzeitig mit den Untersuchungen, die eine π-Komplexbildung mit Äthylen unter UV-Bestrahlung zum Ziel hatten, wurde ein anderer Weg zur Darstellung von Mono-olefinkomplexen aufgefunden [93,94]. Der Methode liegt das Prinzip zugrunde, in Carbonyl-halogen-verbindungen durch "Halogenid-Abzug" eine Koordinationslücke zu schaffen, die mit anderen Liganden, speziell auch mit Äthylen besetzt werden kann. Als Halogenacceptoren eignen sich dabei eine Reihe von Friedel-Crafts-Katalysatoren, besonders die wasserfreien Aluminiumhalogenide [93,94].

Im Gegensatz zu den unter UV-Anregung verlaufenden Reaktionen werden bei diesem Reaktionsprinzip keine Carbonylgruppen sondern Halogen-Liganden substituiert. Auch im Hinblick auf die gebildeten Produkte unterscheiden

sich die beiden Reaktionstypen insofern grundsätzlich, als nämlich dieser zweite Reaktionsweg prinzipiell zur Bildung von Kation-Komplexen führt.

Diese Reaktion, die bisher nur bei Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-halogeniden [93,94] und bei reinen Metall-carbonyl-halogeniden [95] Anwendung gefunden hatte, sollte nun auch auf Nitrosyl-Komplexe übertragen werden.

Stickstoffmonoxyd besitzt ein Elektron mehr als Kohlenmonoxyd. Da sich dieses in einem anti-bindenden orbital befindet, wird es leicht abgegeben. Infolgedessen vermag Stickstoffmonoxyd dem Zentralmetall bei der Komplexbildung drei Elektronen zur Schalenauffüllung zur Verfügung zu stellen. Rein formal können daher zwei NO-Moleküle im Komplex die Positionen dreier Carbonylgruppen besetzen. Auf diese Weise lassen sich den Carbonylverbindungen reine und gemischte Nitrosyl-Komplexe zur Seite stellen.

Beim Chrom ist schon länger ein derartiges Nitrosyl-Derivat in Gestalt des Cyclopentadienyl-chrom-dinitrosyl-chlorids $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$ bekannt [96]. Es ist isoelektronisch mit dem Carbonyl-halogenid $C_5H_5Me(CO)_3Cl$, das zwar nicht beim Chrom wohl aber beim homologen Molybdän [97] beschrieben ist.

a. Mit Äthylen

Nachdem zunächst durch Abwandlung der Darstellungsbedingungen die Ausbeute für $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$ von 7% in der ursprünglichen Vorschrift [96] auf 45% gesteigert werden konnte, wurde die so gewonnene Nitrosylverbindung in Benzol als Lösungsmittel mit Äthylen im Hochdruckautoklaven zur Umsetzung gebracht. Als Halogenacceptor diente wasserfreies Aluminiumchlorid oder -bromid.

Nach der Druckreaktion war die benzolische Lösung in der Regel entfärbt; am Boden des gläsernen Autoklaveneinsatzes hatte sich eine dunkle Masse angesammelt, die sich nach Abziehen des Benzols auch im Hochvakuum nicht restlos verfestigen ließ. Zur Abtrennung eines etwa entstandenen, äthylenhaltigen Kations wurde vorsichtig unter Kühlung mit konzentrierter NH_4PF_6-Lösung hydrolysiert. Das Hexafluorophosphat-Anion hatte sich schon früher zur Fällung derartiger Kation-Komplexe besonders bewährt [93,94]. Die Fällung enthielt jedoch neben unverändertem bzw. zurückgebildetem Ausgangsmaterial nur rein organische, weiße Substanzen, in denen Polymerisationsprodukte des Äthylens zu vermuten sind.

Mit steigender Reaktionstemperatur vergrößerte sich auch die Ausbeute an organischer Substanz, doch konnte in keinem Fall ein Äthylen-Komplex gefaßt werden. Lediglich eine geringe Gasentbindung bei der Hydrolyse schien darauf hinzudeuten, daß intermediär vielleicht doch Äthylen in komplexer Bindung vorliegt. Aber auch Versuche zur direkten Reinigung des Reaktionsproduktes und damit zur Isolierung eines Tetrachloroaluminates schlugen fehl.

Eine Erklärung für dieses negative Ergebnis ist vielleicht in der oxydierenden Wirkung der NO-Liganden zu suchen, die eine Komplexbildung mit Äthylen verhindern könnte.

b. Mit Kohlenmonoxyd

Da die Methode des Halogenid-Abzugs auch die Einführung von Kohlenmonoxyd als Komplexligand gestattet [93,94,98], wurde nach dem Scheitern der Versuche mit Äthylen das Verhalten von Cyclopentadienyl-chrom-dinitrosylchlorid gegenüber Kohlenmonoxyd untersucht.

In benzolischer Lösung wurde $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$ mit $AlCl_3$ im Molverhältnis 1:3 unter CO-Druck in einem Rotierautoklaven bei erhöhter Temperatur umgesetzt. Nach der Druckreaktion wurde das Lösungsmittel und in geringen Mengen mitentstandener, am Geruch kenntlicher Benzaldehyd i. Vak. abgezogen. Der halbfeste Rückstand wurde wieder unter Kühlung mit konzentrierter NH_4PF_6-Lösung hydrolysiert, um das erwartete Carbonyl-Kation sofort abzufangen. Die Fällung enthielt jeweils wechselnde Mengen Ausgangsmaterial, zu dessen Entfernung mit Chloroform gewaschen wurde. Der braune Rückstand wurde kurz getrocknet und zur weiteren Reinigung in wenig Aceton gelöst, filtriert und mit Äther oder besser Hexan wieder ausgefällt. Diese Operation wurde, wenn nötig, nochmals wiederholt. Das nach Trocknung i. Vak. erhaltene Pulver ist im Gegensatz zum olivgrünen Ausgangsmaterial von hellerer, gelbgrüner Färbung. Es wurde durch Analyse als Hexafluorophosphat eines Cyclopentadienyl-chrom-dinitrosyl-carbonyl-Kations. $[C_5H_5Cr(NO)_2CO]PF_6$, erkannt.

Für die Bildung kann man folgende Reaktionsschritte annehmen:

1. $C_5H_5Cr(NO)_2Cl + AlCl_3 \longrightarrow [C_5H_5Cr(NO)_2\ldots]^+AlCl_4^-$

2. $[C_5H_5Cr(NO)_2\ldots]^+AlCl_4^- + CO \longrightarrow [C_5H_5Cr(NO)_2CO]^+AlCl_4^-$,

wobei $[C_5H_5Cr(NO)_2...]^+$ das komplexe, koordinativ ungesättigte Kation darstellt. Bei der anschließenden Hydrolyse wird das Carbonyl-Kation freigesetzt und als schwerlösliches Hexafluorophosphat ausgefällt. Letzteres ist gemäß seines ionogenen Aufbaus in unpolaren Medien unlöslich, auch in Wasser, Alkohol oder Äther besteht nur geringe Löslichkeit, während Aceton sich als Solvens gut eignet. Die acetonischen Lösungen sind über längere Zeit und bei Luftzutritt nicht sehr stabil, während festes $[C_5H_5Cr(NO)_2CO]PF_6$ ziemlich luftbeständig ist. Es zersetzt sich im zugeschmolzenen Röhrchen bei 143-144° unter Schwarzfärbung und Gasentwicklung.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das IR-Spektrum von $[C_5H_5Cr(NO)_2CO]PF_6$ in Nujol/Hostaflon-Aufschlämmung aufgenommen. Dem Fünfring sind die Frequenzen bei 3115, 1433, 1119, 1016 und 834 cm^{-1} zuzuschreiben, wobei die letzte Frequenz durch die breite, intensive Bande des PF_6-Anions bei 845 cm^{-1} teilweise verdeckt wird. Die Absorption des neu in den Komplex eingetretenen CO-Liganden liegt mit 2137 cm^{-1} bei relativ hohen Wellenzahlen und tritt damit im gleichen Bereich wie die erste CO-Frequenz des $[C_5H_5Fe(CO)_3]^+$ (2132 cm^{-1}) auf [94]. Die relativ geringe Frequenzerniedrigung gegenüber ungebundenem Kohlenmonoxyd (2143 cm^{-1}) [99a] deutet darauf hin, daß der Grad der CO-Bindung einer Dreifachbindung recht nahekommt, d.h. daß infolge des Kationcharakters des Zentralmetalls die Rückbindung zum Kohlenmonoxyd nur schwach ist. Ähnliches ist für die NO-Gruppen zu beobachten. Auch hier ist mit 1873 und 1779 cm^{-1} gegenüber dem Neutralkomplex $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$ (1812 und 1707 cm^{-1}, in Cyclohexan gemessen) eine Verschiebung nach höheren Wellenzahlen eingetreten. Die Frequenz des freien NO liegt bei 1904 cm^{-1} [99b].

$[C_5H_5Cr(NO)_2CO]^+$ ist isoelektronisch mit dem Neutralkomplex $C_5H_5CrNO(CO)_2$ [100], von dem es sich formal durch Ersatz eines CO-Liganden durch ein Nitrosyl-Kation ableitet, und stellt einen edelgaskonfigurierten Durchdringungskomplex dar (Abb. 16).

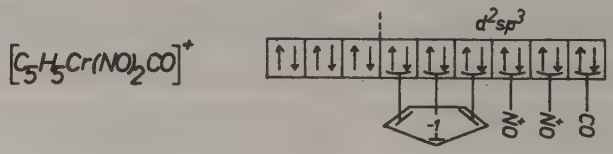


Abb. 16

Der dadurch bedingte Diamagnetismus bestätigte sich für das Hexafluorophosphat mit einer molaren Suszeptibilität von

$$\chi_{Mol}^{T\to\infty} = -(155\pm70)\cdot10^{-6}\ cm^3/Mol.^{+)}$$

Für den räumlichen Aufbau des Kations legt die d^2sp^3-Hybridisierung des Zentralatoms oktaedrische Anordnung der Liganden nahe.

Vom gleichen Verbindungstyp und ebenfalls isoelektronisch mit $[C_5H_5Cr(NO)_2CO]^+$ ist das komplexe Kation $[C_5H_5MnNO(CO)_2]^+$. Dieses entsteht aus $C_5H_5Mn(CO)_3$ durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure [101], d.h. durch substitutive Einführung eines NO-Kations in eine Carbonylverbindung.

Die Verbindungsreihe $[C_5H_5Cr(CO)_3]^-/C_5H_5CrNO(CO)_2/[C_5H_5Cr(NO)_2CO]^+$ zeigt charakteristisch den Wertigkeitswechsel bei formaler Substitution von CO-Liganden durch Nitrosyl-Gruppen.

IV. Cyclopentadienyl-Halogen-Komplexe des Vanadins und Chroms

A. Komplexe des Vanadins

Bereits seit einiger Zeit war bekannt, daß sich $C_5H_5V(CO)_4$ durch Halogenwasserstoff/Sauerstoff-Gemische in Lösung nach

$$C_5H_5V(CO)_4 + 2\,HX + O_2 \longrightarrow C_5H_5VOX_2 + 4\,CO + H_2O$$

"oxydativ decarbonylieren" läßt [102]. Das auf diesem Wege zugängliche Chlorid und Bromid stellen diamagnetische, sublimierbare Substanzen dar, die sich durch überschüssiges Halogen in einer reversiblen Gleichgewichtsreaktion gemäß

$$C_5H_5VOCl_2 + Br_2 \underset{Cl_2}{\overset{Br_2}{\rightleftharpoons}} C_5H_5VOBr_2 + Cl_2$$

ineinander überführen lassen.

+) Nach Messung von H. MOEDL, Physikal. Institut d. TH München

Es stellte sich nun die Frage, ob eine ähnliche Decarbonylierung von $C_5H_5V(CO)_4$ unter Aufrechterhaltung der Metall-Ring-Bindung auch mit elementarem Halogen allein gelingt.

1. Decarbonylierung von Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl mittels Chlor und Brom

a. Darstellung von Cyclopentadienyl-vanadin(IV)-trichlorid und -tribromid

Bei der Einwirkung von Chlor auf Lösungen von $C_5H_5V(CO)_4$ in Tetrachlorkohlenstoff entstand rasch unter Gasentwicklung und Selbsterwärmung ein dunkles Reaktionsprodukt, aus dem sich durch Hochvakuumsublimation schwarzblaue Kristalle mit stark wechselndem Halogengehalt isolieren ließen. Mit längerem Durchleiten des Gases sank dieser ab; parallel dazu wurde die zunächst violette Lösung blau, was auf die Entstehung von $C_5H_5VOCl_2$ schließen ließ. Der Grund hierfür konnte nur im Sauerstoffgehalt des technischen Chlors zu suchen sein, der offensichtlich zu einer Umwandlung der zunächst sich bildenden, anscheinend sehr sauerstoffempfindlichen Verbindung Anlaß gab. In der Folge wurde daher peinlichst von Sauerstoff gereinigtes Chlor verwendet und die gesamte Reaktion unter strengstem Luftausschluß durchgeführt.

Für die Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes erwies sich die Hochvakuumsublimation als wenig geeignet, zumal sie mit Substanzverlusten verbunden war. Daher wurde nach der bereits bei den Verbindungen vom Typ $C_5H_5VOX_2$ bewährten Methode das Rohprodukt in warmem Toluol aufgenommen und nach Zusatz von Petroläther das Reaktionsprodukt bei tiefen Temperaturen wieder auskristallisiert. Die Totalanalyse wies die auf diese Weise erhaltenen, schwarzvioletten Kristalle als $C_5H_5VCl_3$ aus. Demnach führt auch die Reaktion mit elementarem Chlor zur völligen Decarbonylierung unter Bildung von Cyclopentadienyl-vanadin(IV)-trichlorid. Die nach

$$2\ C_5H_5V(CO)_4 + 3\ Cl_2 \longrightarrow 2\ C_5H_5VCl_3 + 8\ CO$$

verlaufende Oxydation bleibt im Gegensatz zur Bildung von $C_5H_5VOCl_2$ auf der Stufe des vierwertigen Vanadins stehen.

In Analogie zur Darstellung des Trichlorids ließ sich $C_5H_5V(CO)_4$ mit hochgereinigtem Brom zu Cyclopentadienyl-vanadin(IV)-tribromid, $C_5H_5VBr_3$,

umsetzen. Das Bromid konnte in gleicher Weise aus Toluol/Petroläther umkristallisiert werden und fiel in schwarzgrünen Kristallen an. Wie bei den Oxy-dihalogeniden besteht auch zwischen diesen beiden Halogen-Derivaten ein reversibles Gleichgewicht gemäß

$$2\ C_5H_5VCl_3 + 3\ Br_2 \underset{Cl_2}{\overset{Br_2}{\rightleftharpoons}} 2\ C_5H_5VBr_3 + 3\ Cl_2$$

b. Eigenschaften und Reaktionen der Trihalogenide

Cyclopentadienyl-vanadin-trichlorid löst sich in Toluol, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff brauchbar, in aliphatischen Kohlenwasserstoffen dagegen praktisch nicht. Im Vergleich zu $C_5H_5VOCl_2$ ist die Löslichkeit jeweils deutlich herabgesetzt. Gegen Feuchtigkeit sind beide Chloride empfindlich, so daß Zusatz von Wasser zu Lösungen in organischen Solvenzien zu rascher Hydrolyse unter Bildung eines dunklen, flockigen Niederschlags ungeklärter Zusammensetzung führt.

Im Hochvakuum ist $C_5H_5VCl_3$ bei 130-160^0 flüchtig, jedoch ist die Sublimation selbst beim Vorliegen reinster Substanz stets von einer Zersetzung begleitet, wobei ein grauer Rückstand zurückbleibt. Ein gesicherter Schmelzpunkt ist vor der mit steigender Temperatur eintretenden Zersetzung nicht zu beobachten.

Wohl die hervorstechendste Eigenschaft des Cyclopentadienyl-vanadin-trichlorids ist die große Empfindlichkeit gegen Luft bzw. Sauerstoff sowohl in festem Zustand als auch in Form seiner Lösungen. Besonders die permanganatfarbenen Lösungen nehmen bei Luftzutritt rasch die blaue Farbe von $C_5H_5VOCl_2$ an, das bei der Reaktion mit Sauerstoff auch direkt entsteht:

$$2\ C_5H_5VCl_3 + O_2 \longrightarrow 2\ C_5H_5VOCl_2 + Cl_2$$

Bemerkenswert bei der Durchführung der Reaktion in Toluol erscheint, daß im überschüssigen O_2-Strom nicht Chlor, sondern HCl entwich, das offenbar durch Reaktion des primär freigesetzten Halogens mit dem Lösungsmittel entstanden war. Die Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Trihalogenide erfordert bei ihrer Handhabung die Verwendung absoluter, N_2-gesättigter Lösungsmittel.

Die Reaktion mit Sauerstoff eröffnet zugleich eine variierte Darstellungsmöglichkeit für $C_5H_5VOCl_2$, indem man $C_5H_5V(CO)_4$ statt mit HCl/O_2 auch direkt mit Cl_2/O_2 umsetzen kann; beide Verfahren liefern $C_5H_5VOCl_2$ in etwa 75proz. Ausbeute.

Die Reaktion von $C_5H_5VCl_3$ mit überschüssigem Brom, die zugleich einen Weg zum $C_5H_5VBr_3$ darstellt, wurde bereits erwähnt. Das Tribromid gleicht in seinen Eigenschaften im übrigen weitgehend dem Trichlorid. Durch Sauerstoff werden seine dunkelgrünen Lösungen ebenfalls rasch in das analoge Oxydibromid übergeführt.

Die große Reaktionsbereitschaft der Trihalogenide gegenüber Sauerstoff legte eine Umsetzung mit dem homologen Schwefel nahe, doch verliefen diese Versuche wenig erfolgversprechend. Auch die Reaktion mit dem Pseudo-Halogen Dicyan, $(CN)_2$, scheint nicht zur Bildung eines Cyanid-Komplexes zu führen.

In einer Reihe von Phenylierungsversuchen wurde $C_5H_5VOCl_2$ bzw. $C_5H_5VCl_3$ mit Lithium-phenyl oder Phenylmagnesiumbromid umgesetzt. Bei tiefen Temperaturen wurde ein Farbumschlag nach grün beobachtet, doch scheiterte die Isolierung phenylierter Produkte an deren Zersetzlichkeit.

c. Physikalisch-chemische Untersuchungen und Bindungsvorstellungen

Bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung an $C_5H_5VCl_3$ in N_2-gesättigtem Benzol konnte trotz sorgfältigster Arbeitsweise eine langsame Zersetzung unter Abscheidung eines geringen braunen Bodenkörpers nicht vermieden werden. Der demgemäß mit 248 (ber. 222.4) etwas zu hoch gefundene Wert bestätigt dennoch die monomere Löslichkeit und schließt das Vorliegen von Halogenbrücken - zumindest in Lösung - mit guter Sicherheit aus.

Die langsame Zersetzung benzolischer Lösungen sowie deren tiefe Färbung erschwerten auch die exakte Bestimmung des Dipolmoments, für das in Benzol bei 25^0 ein ungefährer Wert von 5.1 Debye ermittelt wurde [+]. Für $C_5H_5VOCl_2$ war früher ein solcher von 4.93 ± 0.09 Debye gefunden worden. Die hohe Polarität erklärt die geringe Flüchtigkeit und die minimale Löslichkeit in unpolaren Medien.

[+] Nach Messung von K. FICHTEL, Anorg.chem. Institut d. Univ. München

Ein Vergleich der IR-Spektren von $C_5H_5VCl_3$ und $C_5H_5VBr_3$ zeigt weitgehende Übereinstimmung. Im $C_5H_5VCl_3$ ist der symmetrisierte Fünfring durch folgende Banden charakterisiert: 3086, 1433, 1121, 1016 und 838/826 cm^{-1}, sowie im langwelligen Infrarot durch die Ring-Kipp-Frequenz bei 447 und die Ring-Valenz-Frequenz bei 320 oder 290 cm^{-1} [44,103]. Beim $C_5H_5VBr_3$ finden sich die entsprechenden Absorptionen bei 3077, 1427, 1120, 1013 und 832/822 cm^{-1}.

Magnetische Messungen an $C_5H_5VCl_3$ ergaben mit molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi_{Mol}^{295^0K} = +1176 \cdot 10^{-6}\ cm^3/Mol$$

$$\chi_{Mol}^{193^0K} = +1696 \cdot 10^{-6}\ cm^3/Mol$$

$$\chi_{Mol}^{90^0K} = +3576 \cdot 10^{-6}\ cm^3/Mol$$

Paramagnetismus in Höhe von 1.68 B.M. [+]. Dessen Größe beweist das Vorliegen von einem ungepaarten Elektron (ber. 1.73 B.M.).

Die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen lassen sich erklären, wenn man für den Komplex zentrales Vanadin(IV) annimmt, das auf der einen Seite den symmetrisierten Cyclopentadienyl-Ring mit drei π-Bindungen zentrisch bindet, während die drei Chloratome auf der Gegenseite angeordnet sind, woraus sich auch das hohe Dipolmoment der Verbindung ergibt.

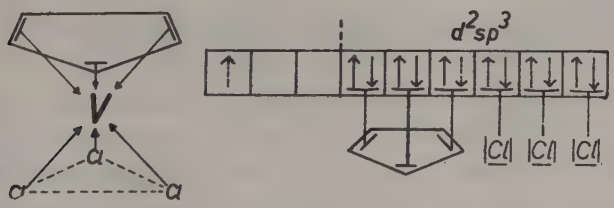


Abb. 17

[+] Nach Messung von H. OLF, Physikal. Institut d. TH München

Abb. 17 gibt einen Vorschlag für die Elektronenbesetzung und die räumliche Anordnung der Liganden wieder.

Die Trihalogenide sind vom gleichen Typus wie das bereits länger bekannte, gelbe $C_5H_5TiCl_3$ [104].

2. Di-cyclopentadienyl-vanadin(III)-monochlorid

a. Darstellung

Die Darstellung von $C_5H_5VCl_3$ sollte rein formal auch durch direkte Reaktion von VCl_4 mit einem Mol Natrium-cyclopentadienyl möglich sein. Dieser Reaktionsweg würde den Umweg über die Darstellung von $V(C_5H_5)_2$ und $C_5H_5V(CO)_4$ ersparen.

Aus dieser Überlegung heraus wurde VCl_4 mit NaC_5H_5 bei tiefen Temperaturen im Molverhältnis 1:1 umgesetzt. Nach Abziehen der Lösungsmittel konnte aus dem Reaktionsrückstand bei 130-180° im Hochvakuum ein blaues, nadelförmiges Sublimat erhalten werden, das sich in Farbe und Kristallform deutlich von dem erwarteten $C_5H_5VCl_3$ unterschied. Die blauen Nadeln waren auch bei der Resublimation hartnäckig mit einer grünen Substanz verunreinigt, die sich vorzugsweise knapp oberhalb der Heizbadflüssigkeit abschied.

Letztere konnte als das schon länger bekannte $(C_5H_5)_2VCl_2$ [105] identifiziert werden. Die blaue Verbindung erwies sich als Di-cyclopentadienyl-vanadin(III)-monochlorid, $(C_5H_5)_2VCl$, dessen Kation schon früher in wässriger Lösung durch Reduktion von $(C_5H_5)_2VCl_2$ mit einem Jones-Reduktor nachgewiesen worden war [105].

Da man die Entstehung von $(C_5H_5)_2VCl$ wohl im Sinne von

$$2\ VCl_4 + 6\ NaC_5H_5 \longrightarrow 2\ (C_5H_5)_2VCl + 6\ NaCl + "C_{10}H_{10}"$$

formulieren kann, wurden in der Folge die Umsetzungen im Molverhältnis 1:3 durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurde $(C_5H_5)_2VCl$ in besseren Ausbeuten erhalten. Achtet man bei Durchführung der Reaktion auf strengen Luftausschluß, so tritt als Nebenprodukt nur $V(C_5H_5)_2$ in geringen Mengen auf. Dieses läßt sich im Gegensatz zu $(C_5H_5)_2VCl_2$ dank seiner größeren Flüchtigkeit leicht abtrennen. Bei der Resublimation erhält man analysenreines Di-cyclopentadienyl-vanadin-monochlorid.

Die Untersuchungen zeigten, daß bei Umsetzung von VCl_4 mit Natrium-cyclopentadienyl in verschiedenen Molverhältnissen stets zwei Cyclopentadienyl-Ringe an das zentrale Vanadin gebunden werden. VCl_4 reagiert mit 2 Mol NaC_5H_5 zu $(C_5H_5)_2VCl_2$, mit 3 Mol zu $(C_5H_5)_2VCl$ und mit einem größeren Überschuß zu $V(C_5H_5)_2$; das Zentralmetall wird schrittweise vom vierwertigen zum zweiwertigen Zustand reduziert. Geht man umgekehrt von $V(C_5H_5)_2$ mit zentralem V^{+2} aus, so erhält man durch Umsetzung mit HCl $(C_5H_5)_2VCl$ mit V^{+3}, mischt man noch O_2 zu, so entsteht $(C_5H_5)_2VCl_2$ [+)].

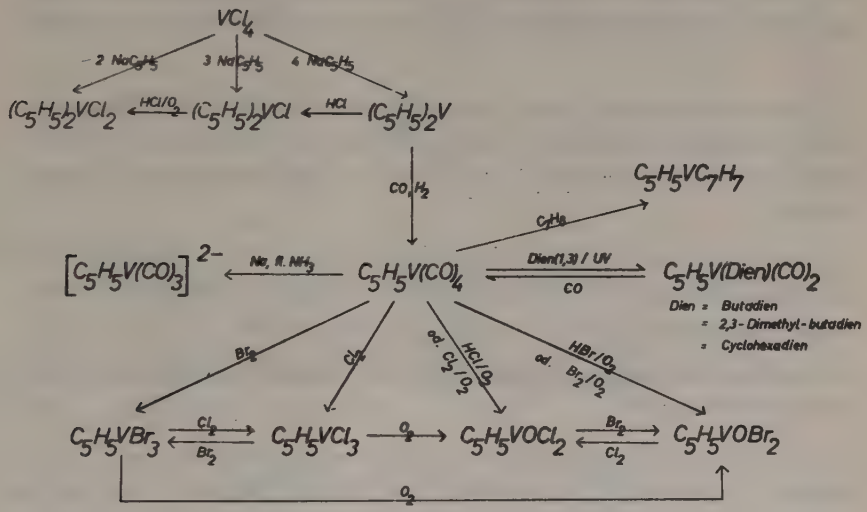


Abb. 18

Abb. 18 gibt einen Überblick über die Bildungsweisen und Übergänge bekannter Mono- und Di-cyclopentadienyl-Komplexe des Vanadins wieder.

$(C_5H_5)_2VCl$ wurde unabhängig auch von anderer Seite [106] im Zusammenhang mit der Darstellung von σ-Alkyl- und σ-Phenylverbindungen des Typs $(C_5H_5)_2VR$ aufgefunden.

[+)] Vgl. S. VIGOUREUX, Diplomarbeit, TH München, 1956. Nach einer persönlichen Mitteilung wurden die Verbindungen auf diesem Wege unabhängig auch von H. NÖTH erhalten.

b. Eigenschaften und Struktur

Di-cyclopentadienyl-vanadin(III)-chlorid stellt einen blauen, kristallinen Komplex dar, der bei der HV-Sublimation in Form feiner Nadeln anfällt. Die Substanz ist bei 130-140° mit ausreichender Geschwindigkeit nahezu ohne Verluste resublimierbar und schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen unter N_2 bei 205-207°. Gemäß der niederen Oxydationsstufe des zentralen Vanadin(III) ist $(C_5H_5)_2$ VCl sehr luftempfindlich. Vor allem die blauen Lösungen in absoluten, N_2-gesättigten Lösungsmitteln wie Benzol, Chloroform oder Tetrahydrofuran nehmen bei Luftzutritt sofort eine grüne bis braune Färbung an, die wahrscheinlich durch Oxydation zu vierwertigem Vanadin hervorgerufen wird.

Das in angesäuertem Wasser gebildete, blaue $[(C_5H_5)_2V]^+$-Kation geht leicht in das grüne $[(C_5H_5)_2V]^{++}$ über, das man z.B. mit Reineckeat fällen kann. Das Chlor liegt ionogen vor und kann mit Silbernitrat quantitativ gefällt werden.

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in N_2-gesättigtem Benzol ergab mit 222 (ber. 216.6) monomolekulare Löslichkeit. Das Dipolmoment wurde, ebenfalls in Benzol, zu 4.38 ± 0.06 Debye gefunden [+].

Auf der magnetischen Waage erweist sich $(C_5H_5)_2VCl$ gemäß molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi_{Mol}^{295^0K} = +(3070 \pm 150) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{Mol}^{193^0K} = +(4650 \pm 250) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{Mol}^{90^0K} = +(9450 \pm 500) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

als paramagnetisch. Der Paramagnetismus in Höhe von 2.73 ± 0.1 B.M. beweist das Vorliegen zweier ungepaarter Elektronen (theor. 2.83 B.M).[++]

[+] Nach Messung von K. FICHTEL, Anorg.chem.Institut d.Univ. München

[++] Nach Messung von H. OLF, Physikal.Institut d. TH München

Infrarot-Messungen kennzeichnen die beiden Fünfringe durch folgende Banden [44]: 3070, 1426, 1121, 1019/1004 und 810 cm^{-1} im Bereich des Kochsalz-Prismas. Im Langwelligen wurde die Bande bei 400 cm^{-1} der asymm. Ring-Kipp-Schwingung und die Absorption bei 354 cm^{-1} der asymm. Ring-Valenz-Schwingung zugeordnet. Daraus errechnet sich für den Winkel Ring-Metall-Ring ein Wert von $2\alpha = 155^0$ [103]. Eine Liganden-Anordnung, wie sie Abb. 19 zeigt (nicht maßstäblich), erklärt auch das beträchtliche Dipolmoment befriedigend [94].

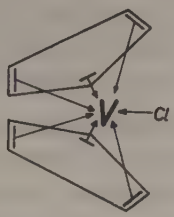


Abb. 19

Die Koordination mit den beiden dreizähligen Fünfringen und einem Chlor ergibt für das zentrale Vanadin(III) die für dieses Element nicht ungewöhnliche formale Koordinationszahl 7.

Die in Abb. 20 wiedergegebene Elektronenverteilung stimmt mit dem magnetischen Befund zweier unpaarer Elektronen überein. Auf Grund der Molekulargewichtsbestimmung ist das Vorliegen eines mehrkernigen Komplexes auszuschließen.

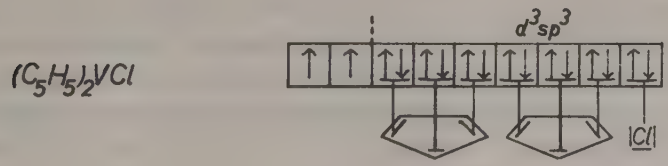


Abb. 20

3. Versuche zur Polymerisation von Äthylen mit Cyclopentadienyl-vanadinhalogeniden als Katalysatoren

Im Zusammenhang mit der in Kap. III. 3. angeführten Möglichkeit der Olefin-Komplexbildung durch Halogenid-Abzug wurden auch verschieden Vanadinverbindungen untersucht. Die Versuche, die mit wasserfreien Aluminiumhalogeniden als Halogenacceptoren und Äthylen als olefinischem Reaktionspartner durchgeführt wurden, verliefen jedoch nicht im Sinne einer Äthylen-Komplexbildung. Ein Grund für den negativen Verlauf der Versuche an $C_5H_5VOCl_2$, $C_5H_5VOBr_2$, $C_5H_5VCl_3$ und $(C_5H_5)_2VCl_2$, dürfte unter anderem darin zu suchen sein, daß diese Komplexe keine Carbonylgruppen enthalten, die zur Stabilisierung eines olefinischen Liganden beitragen könnten.

Da bei den Versuchen das Auftreten organischer Substanzen in wechselnden Ausbeuten beobachtet wurde, wurden die Untersuchungen unter dem Gesichtspunkt der Äthylenpolymerisation fortgesetzt. In erster Linie wurde mit den beiden luftbeständigen Halogeniden $C_5H_5VOCl_2$ und $(C_5H_5)_2VCl_2$ gearbeitet.

Es zeigte sich, daß $C_5H_5VOCl_2$ mit den wasserfreien Aluminiumhalogeniden unter Bildung tiefgefärbter, öliger Substanzen reagierte. Dieses Gemisch vermochte unter Druck Äthylen zu polymerisieren, jedoch waren die Polymerisationsprodukte hinsichtlich Konsistenz und Ausbeute nicht sehr vielversprechend.

Günstigere Eigenschaften hatten die mit Hilfe des Systems $(C_5H_5)_2VCl_2/AlR_3$ gebildeten Polymerisate. Bei erhöhter Temperatur konnten nahezu farblose Festkörper, die bei ca. 125^0 zu erweichen begannen, in guter Ausbeute erhalten werden.

Vor einiger Zeit wurde ein löslicher Komplex der Zusammensetzung $(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$ bekannt, der die katalytisch wirksame Komponente im System $(C_5H_5)_2TiCl_2/AlR_3$ darstellt [107]. Ob ein analoger Komplex beim Vanadin existent ist, konnte nicht einwandfrei geklärt werden. Die Umsetzung von $(C_5H_5)_2VCl_2$ mit Aluminiumtriäthyl unter ähnlichen Reaktionsbedingungen führte nur zur Bildung von $V(C_5H_5)_2$.

B. Komplexe des Chroms

1. Umsetzung von Bis-[cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl] mit Allylbromid

Die Existenz des in Kap. II. beschriebenen π-Cyclopentadienyl-π-crotyl-chrom-dicarbonyls gab Veranlassung, auch nach der zugrundeliegenden Allyl-verbindung zu suchen. Ein Weg zu deren Darstellung schien in der Umsetzung von dimerem Cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl mit Allylhalogeniden gegeben zu sein. Diese Reaktion könnte formal so ablaufen, daß durch das Allyl-halogenid eine Spaltung der Chrom-Chrom-Bindung hervorgerufen wird, wobei die eine Molekülhälfte sich mit dem Allylrest verbinden könnte:

1. $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2 + C_3H_5X \longrightarrow \pi\text{-}C_5H_5Cr(CO)_3(\sigma\text{-}C_3H_5) + C_5H_5Cr(CO)_3X$

2. $\pi\text{-}C_5H_5Cr(CO)_3(\sigma\text{-}C_3H_5) \longrightarrow \pi\text{-}C_5H_5Cr(\pi\text{-}C_3H_5)(CO)_2 + CO$

Der Übergang einer zunächst gebildeten σ-Allylverbindung unter Abgabe eines CO-Liganden in einen π-Allylkomplex schien nach den beim Mangan gemachten Erfahrungen nicht unmöglich [76,108]. Daneben wäre auch die Vereinigung der beiden verbleibenden Molekülbruchstücke zu $C_5H_5Cr(CO)_3X$ nicht uninteressant.

Unter Zugrundelegung dieser Hypothese wurde $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ mit Allylbromid zur Umsetzung gebracht. Bei den ersten Versuchen wurde wie bei den Substitutionsreaktionen mit Olefinen mit der UV-Lampe bestrahlt, doch zeigte sich später, daß in diesem Fall nur die von der Lampe abgegebene Wärme für den Reaktionsablauf ausschlaggebend war und die Lichtquelle mit gleichem Erfolg auch durch ein Heizbad ersetzt werden kann.

Dimeres Cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl wurde in einem Kohlenwasserstoff wie Hexan gelöst, Allylbromid im Überschuß zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Bereits nach kurzer Zeit setzte die Reaktion unter Gasentwicklung ein, die nach 30-60 Minuten beendet war. Es hatte sich ein blaugrüner Niederschlag gebildet, während die überstehende Lösung nahezu farblos war. Nach Filtration erwies sich der amorphe Rückstand als in unpolaren Medien unlöslich; polare Solvenzien wie Äther, Tetrahydrofuran oder Aceton lösten ihn mit tiefblauer Farbe. Im Hochvakuum konnte das Umsetzungsprodukt bis 200^0 nicht zur Sublimation gebracht werden.

Alle diese Eigenschaften wiesen bereits darauf hin, daß es sich offenbar nicht um die gesuchte Allylverbindung handelte. Durch IR-spektroskopische Untersuchung konnte zwar das Vorliegen des π-gebundenen Fünfrings nachgewiesen werden, jedoch fehlten jegliche Anzeichen für Carbonylgruppen oder komplexe Allyl-Liganden. Auch aus dem bei der Umsetzung erhaltenen Filtrat ließ sich kein Allylkomplex isolieren.

2. Cyclopentadienyl-dihalogen-Komplexe mit sechsfach koordiniertem Chrom(III)

Das blaugrüne Umsetzungsprodukt enthielt neben dem Cyclopentadienylring Chrom und Halogen, war nicht luftempfindlich aber hygroskopisch. Die dunkelblauen, wässrigen Lösungen nahmen jedoch rasch die schwach grüne Farbe von Chrom(III)-Ionen an. Zum Schutz gegen Feuchtigkeit wurde die Substanz daher unter Stickstoff gehandhabt.

Zur weiteren Reinigung wurde das Reaktionsprodukt in absolutem Tetrahydrofuran aufgenommen, in dem es sich mit tiefblauer Farbe löste. Aus dieser Lösung konnten durch Einengen und Abkühlen oder auch durch Versetzen mit unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan dunkelblaue Kristalle erhalten werden, die sich vom ursprünglichen Material deutlich unterschieden. Sie wurden als ein Tetrahydrofuran-Addukt der Zusammensetzung $C_5H_5CrBr_2 \cdot OC_4H_8$ identifiziert.

Dieses löst sich in polaren Solvenzien wie Tetrahydrofuran, Aceton oder Methanol, wobei es in den beiden letztgenannten nur kurze Zeit beständig ist; auch Wasser zerstört den Komplex rasch. Im Schmelzpunktsröhrchen zersetzen sich die dunkelblauen Kristalle ab etwa 90^0 unter Blaugrün-Färbung.

Im Cyclopentadienyl-chrom(III)-tetrahydrofuran-dibromid erreicht das zentrale Chrom(III) durch Koordination mit dem dreizähligen, π-gebundenen Fünfring, mit zwei Halogenatomen und dem Donormolekül Tetrahydrofuran d^2sp^3-Konfiguration und damit die bevorzugte Koordinationszahl 6:

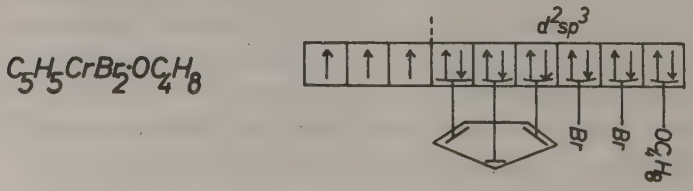


Abb. 21

Der für die in Abb. 21 gezeigte Elektronenbesetzung zu erwartende Paramagnetismus wurde mit molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi_{\text{Mol}}^{297^0\text{K}} = +604 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{193^0\text{K}} = +893 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^0\text{K}} = +1878 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

bestätigt gefunden. Das sich daraus ergebende magnetische Moment in Höhe von 3.96 ± 0.2 B.M. stimmt mit dem für drei unpaare Elektronen zu erwartenden Wert (3.88 B.M.) recht gut überein [+].

Das IR-Spektrum von $C_5H_5CrBr_2 \cdot OC_4H_8$ zeigt im NaCl-Bereich für den π-gebundenen Fünfring charakteristische Absorptionen bei 3058, 1427, 1011 und 827 cm^{-1}. Die CH_2-Valenz-Schwingung der Methylengruppen des Tetrahydrofurans tritt bei 2941 cm^{-1} auf; dagegen ist die im freien Tetrahydrofuran bei 1064 cm^{-1} gelegene $\geq C\text{-}O\text{-}C \leq$-Bande durch die Komplexbildung soweit nach niederen Wellenzahlen verschoben, daß sie mit der starken CH-Deformationsschwingung des Fünfrings zusammenfällt. Dies konnte durch Vergleich mit dem Spektrum von $CrCl_3 \cdot OC_4H_8$ nachgewiesen werden, bei dem die entsprechende Bande ebenfalls bei 1011 cm^{-1} liegt.

Untersuchungen, ob sich das komplexgebundene Tetrahydrofuran durch andere Liganden ersetzen läßt, zeigten bald, daß auch andere Donormoleküle die Koordinationsstelle des Tetrahydrofurans einnehmen können. Beim Lösen des blaugrünen Primärproduktes in Diäthyläther, Dioxan, Acetonitril oder Pyridin konnte die Bildung entsprechender Addukte nachgewiesen werden. Die Pyridinverbindung $C_5H_5CrBr_2 \cdot NC_5H_5$ erwies sich als identisch mit dem aus $Cr(C_5H_5)_2$ und Pyridiniumperbromid, $[C_5H_5NH]Br_3$, erhaltenen Produkt [81].

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung derartiger Komplexe ist die Verdrängung eines schwachen Donor-Liganden durch einen stärkeren. Dieser Weg kann bei der näher untersuchten Umsetzung mit Triphenylphosphin eingeschlagen werden, das in benzolischer Lösung in glatter Reaktion

---

+) Nach Messung von A. SEPP, Physikal. Institut d. TH München

Tetrahydrofuran in $C_5H_5CrBr_2 \cdot OC_4H_8$ zu ersetzen vermag. Das derart zugängliche Cyclopentadienyl-chrom(III)-triphenylphosphin-dibromid, $C_5H_5CrBr_2 \cdot P(C_6H_5)_3$, bildet sehr stabile, leuchtend blaue, glänzende Kristalle, die sich ab ca. 195° verändern und bei 207-208° unter Zersetzung schmelzen. In Benzol ist es mit tiefblauer Farbe mäßig löslich. In Tetrahydrofuran und anderen polaren Lösungsmitteln ist die Löslichkeit besser, doch erfahren diese Lösungen bei längerem Stehenlassen mit der Zeit Veränderungen, vermutlich durch Ligandenaustausch. Im Gegensatz zum Tetrahydrofuran-Komplex wird $C_5H_5CrBr_2 \cdot P(C_6H_5)_3$ von Wasser weder benetzt noch angegriffen. Im IR-Spektrum weist sich der symmetrische Fünfring durch Banden bei 3021, 1435, 1093, 1015/997 und 818 cm^{-1} aus. Für Triphenylphosphin sind vor allem die starken Absorptionen bei 1479 und 693 cm^{-1} charakteristisch.

Den hier beschriebenen Bromiden konnten auch die analogen Jod-Verbindungen zur Seite gestellt werden. Durch Umsetzung von $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ mit Allyljodid in siedendem Hexan wurde ein graugrüner Niederschlag erhalten, aus dem beim Lösen in absolutem Tetrahydrofuran Cyclopentadienyl-chrom(III)-tetrahydrofuran-dijodid in dunkelgrünen Kristallen entstand. $C_5H_5CrJ_2 \cdot OC_4H_8$ zeigt weitgehend ähnliche Lösungs- und Zersetzungseigenschaften wie das homologe Bromid. Auch die IR-Spektren beider Verbindungen gleichen sich bis auf geringe Verschiebungen völlig: dem Cyclopentadienylring sind die Frequenzen 3049, 1425, 1001 und 823 cm^{-1} zuzuschreiben, den CH_2-Gruppen des Tetrahydrofurans entsprechen Absorptionen bei 2907 und 2857 cm^{-1}, die ≥C-O-C≤-Bande ist wieder durch die bei 1001 cm^{-1} gelegene Ringschwingung verdeckt.

Durch Behandeln des graugrünen Primärproduktes mit einer benzolischen Lösung von Triphenylphosphin konnte auch Cyclopentadienyl-chrom-triphenylphosphin-dijodid, $C_5H_5CrJ_2 \cdot P(C_6H_5)_3$, erhalten werden. Die schwarzgrün gefärbten Kristalle ähneln in ihren Eigenschaften wiederum dem entsprechenden Bromid. Auffallend ist, das alle Jodide grüne Farbe aufweisen, während die Bromverbindungen blau gefärbt sind. Die Absorptionen des Fünfrings in $C_5H_5CrJ_2 \cdot P(C_6H_5)_3$ liegen bei 3067, 1433, 1091, 995 und 819 cm^{-1}; die starken Absorptionen bei 1479 und 691 cm^{-1} sind dem Triphenylphosphin zuzuschreiben.

Versuche, auf dem Wege der Umsetzung von $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ mit Allylchlorid auch zu entsprechenden Chloriden zu gelangen, verliefen recht unbefriedigend. Offensichtlich weist Allylchlorid wie auch in anderen Fällen [75,81]

eine gegenüber Allylbromid und -jodid stark herabgesetzte Reaktionsfähigkeit auf. Es konnten jedoch Verbindungen vom Typ $C_5H_5CrCl_2 \cdot D$ [D = Donor] auf anderem Wege dargestellt werden [81].

Zugang zur Reihe der Bromverbindungen bietet im übrigen auch die Umsetzung von $Cr(C_5H_5)_2$ mit Allylbromid; die Reaktion mit Allyljodid geht jedoch hier einen anderen Weg [81].

3. Deutung der Versuchsergebnisse

Bis-[cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl] reagiert nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen mit Allylbromid und -jodid offenbar derart, daß die organischen Halogenide als milde Halogenierungsmittel wirken und unter Decarbonylierung eine Oxydation des ursprünglich einwertigen Chroms zur dreiwertigen Stufe verursachen. Bei der Halogenierung entsteht ein reaktives Primärprodukt, das mit Donormolekülen [in Zukunft als D bezeichnet] unter Bildung von Komplexen der allgemeinen Formel $C_5H_5CrX_2 \cdot D$ zu reagieren vermag.

Überlegungen über die Natur der reaktiven Zwischenstufe müssen notgedrungen hypothetischer Art bleiben, da keine Möglichkeit gefunden wurde, aus dem bei der Primärreaktion anfallenden Niederschlag eine unveränderte Verbindung zu isolieren: wie bereits erwähnt läßt sich das Primärprodukt nicht sublimieren, andererseits rufen Lösungsmittel, in denen es sich löst, durch ihre Donorfunktion bereits eine Veränderung im Sinne der Komplexbildung zu $C_5H_5CrX_2 \cdot D$ hervor. Eben auf Grund dieser Verhaltensweise erscheint es jedoch naheliegend, der Zwischenstufe die Zusammensetzung "$C_5H_5CrX_2$" zuzuschreiben.

In einem derartigen Komplex "$C_5H_5CrX_2$" wäre das zentrale Chrom(III) fünffach koordiniert, d.h. es müßte neben drei unpaaren Elektronen noch ein unbesetztes orbital aufweisen. Bei Aufnahme eines Donor-Liganden gemäß

$$\text{"}C_5H_5CrX_2\text{"} + D \longrightarrow C_5H_5CrX_2 \cdot D$$

würde diese Elektronenlücke durch dessen freies Elektronenpaar geschlossen und gleichzeitig für das Zentralatom die bevorzugte Koordinationszahl 6 erreicht. Eine Ligandenanordnung, bei der dem symmetrisierten Cyclopentadienylring drei andere Liganden gegenüberstehen, scheint für Cyclopentadienyl-Komplexe des dreiwertigen Chroms charakteristisch zu sein [81,109].

Auch das Verhalten der Zwischenstufe gegenüber Wasser ließe sich mit einer derartigen Formulierung zwanglos erklären. Der erste Reaktionsschritt wäre demnach in der Bildung eines Aquo-Komplexes $C_5H_5CrX_2 \cdot OH_2$ zu suchen, der beim Chlorid auch gefasst werden konnte [81]. Dieser reagiert dann rasch mit überschüssigem Wasser unter völligem Abbau zu hydratisierten Chrom(III)-Ionen weiter. Im Prinzip gleichartig dürfte die Hydrolyse des Tetrahydrofuran-Komplexes verlaufen, bei der als Primärschritt ein Ligandenaustausch des Tetrahydrofurans gegen Wasser vorgelagert ist. Dagegen übt Triphenylphosphin im $C_5H_5CrX_2 \cdot P(C_6H_5)_3$ bereits eine derart starke Donorfunktion aus, daß es durch Wasser nicht mehr substituiert werden kann, was die Hydrolysebeständigkeit der beiden Komplexe $C_5H_5CrBr_2 \cdot P(C_6H_5)_3$ und $C_5H_5CrJ_2 \cdot P(C_6H_5)_3$ erklären würde.

Eine weitere Stütze für die Deutung des Zwischenkomplexes als "$C_5H_5CrX_2$" ist wohl in der Tatsache zu sehen, daß sich das komplexgebundene Tetrahydrofuran auf thermischem Wege wieder abspalten läßt. Setzt man $C_5H_5CrBr_2 \cdot OC_4H_8$ am Hochvakuum längere Zeit erhöhter Temperatur aus, so kann in einer zwischengeschalteten Falle das nach

$$C_5H_5CrBr_2 \cdot OC_4H_8 \xrightarrow{T,\ HV} \text{"}C_5H_5CrBr_2\text{"} + C_4H_8O$$

abgespaltene Tetrahydrofuran nachgewiesen werden, während gleichzeitig der blaue Tetrahydrofuran-Komplex in ein amorphes grün-blaues Pulver zerfällt. Letzteres kommt in seiner analytischen Zusammensetzung einem "$C_5H_5CrBr_2$" recht nahe und ist nach Farbe und Aussehen mit dem ursprünglichen Zwischenprodukt identisch; auch vermag es wie dieses mit Donormolekülen unter Komplexbildung zu reagieren.

Wenn auch aus den eingangs genannten Gründen eine endgültige Aussage über die Natur des Zwischenkomplexes vorerst nicht möglich ist, so machen doch die vorgebrachten Schlüsse einen Aufbau aus "$C_5H_5CrX_2$"-Einheiten wahrscheinlich. Es muß dahingestellt bleiben, ob "$C_5H_5CrX_2$" monomer vorliegt, oder ob eine höhere Aggregierung, etwa über Halogenbrücken, erfolgt.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Darstellung von $C_5H_5V(CO)_4$ als Ausgangsmaterial[41b]

a. $V(C_5H_5)_2$

In einem 2-Liter-Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, KPG-Rührer, Tropftrichter und Stickstoffansatz, werden unter N_2-Schutz 54 g (2.35 Mol) feinverteiltes Natrium mit 235 g (290 ml, 3.5 Mol) frisch destilliertem, über $CaCl_2$ getrocknetem Cyclopentadien in 750 ml Tetrahydrofuran zu Natrium-cyclopentadienyl umgesetzt. Dann beschickt man den Tropftrichter mit 75 g (0.389 Mol) VCl_4, das man mit ca. 100 ml abs. Hexan verdünnt. Unter intensiver Eis/Kochsalz-Kühlung und kräftigem Rühren läßt man die VCl_4-Lösung in mehreren Anteilen zufließen. Bereits bei der ersten Zugabe tritt heftige Reaktion ein; gute Kühlung ist daher angebracht.

Anschließend erhitzt man unter Rühren 10-12 Stunden unter Rückfluß, zieht die Lösungsmittel i. Vak. ab und trocknet den Rückstand am Hochvakuum. Das pyrophore Reaktionsprodukt wird unter N_2 in ein großes, elektrisch geheiztes Sublimationsgefäß überführt und i. Hochvak. bei 150-200° sublimiert. Ausbeute: 36.5 g $V(C_5H_5)_2$, entsprechend ca. 50% bez. auf VCl_4.

b. $C_5H_5V(CO)_4$

In einem heizbaren Rotierautoklaven werden 24.8 g (0.137 Mol) $V(C_5H_5)_2$ unter einem Gesamtdruck von 320-330 at, resultierend aus 80 at H_2 und weiteren 250 at CO, bei einer Innentemperatur von 100° ca. 15 Stunden umgesetzt.

Das Reaktionsprodukt wird nach Abgießen der mitentstandenen Flüssigkeit in einem waagrecht stehenden Sublimationsrohr bei 90-110° sublimiert. Mitentstehendes Öl wird mit Watte sorgfältig entfernt.
Ausbeute: 30.2 g orangerotes $C_5H_5V(CO)_4$, entspr. 96% d. Th. bez. auf $V(C_5H_5)_2$.

Für präparative Zwecke ist eine weitere Reinigung, die durch Resublimation oder besser durch Umkristallisieren aus Äthanol erfolgen kann, nicht notwendig, jedoch ist dann N_2-Schutz für die Substanz angebracht.

2. Darstellung von $C_5H_5VC_6H_6(CO)_2$

a. Thermische Reaktion

Ein 100-ml-Zweihalskolben, der mit einem Rückflußkühler mit angeschlossenem Hg-Überdruckventil, mit einem Schliffstopfen (zum Einbringen der Substanzen) und mit einer Stickstoffzuleitung versehen ist, wird mit 4 g (0.0175 Mol) $C_5H_5V(CO)_4$, 25 ml trockenem Heptan und 25 ml Cyclohexadien(1.3) beschickt. Das Gemisch wird mit einem Magnetrührer gut durchmischt und 15-18 Stunden bei einer Badtemperatur von 130-135° unter Rückfluß erhitzt.

Nach Abziehen der flüssigen Bestandteile i. Vak. wird der Rückstand unter N_2-Schutz in ein etwa 30 cm langes, 1.5 cm dickes Sublimationsrohr gebracht. Die HV-Sublimation erfolgt bei senkrechter Rohrstellung, als Heizung dient ein Ölbad. Bei 60-75° erhält man im Verlauf mehrerer Stunden die Hauptmenge des nicht umgesetzten Ausgangsmaterials (ca. 50%) zurück. Dieses wird entfernt und dann die Temperatur auf 90-120° gesteigert. Knapp über der Badflüssigkeit scheidet sich $C_5H_5VC_6H_6(CO)_2$ in Form tiefroter, sternförmiger Kristalle ab. Wenn die Sublimationstemperatur über dem Schmelzpunkt liegt (>100°), erhält man es manchmal anfänglich als bald erstarrende, rote Flüssigkeit. Da bei dieser Temperatur noch vorhandenes $C_5H_5V(CO)_4$ in den oberen Teil des Rohres getrieben wird, ist die Grenze zwischen beiden Sublimaten meist gut erkennbar, so daß die weitere mechanische Trennung keine allzu großen Schwierigkeiten bereitet.
Ausbeute an rohem $C_5H_5VC_6H_6(CO)_2$ 0.15 g, entsprechend 3.5% d. Th. bez. auf das gesamte eingesetzte $C_5H_5V(CO)_4$.

b. Umsetzung unter UV-Anregung

In dem 100-ml-Zweihalskolben der in Abb. 22 gezeigten Apparatur [+)] werden unter N_2 4.15 g (0.0182 Mol) $C_5H_5V(CO)_4$ und 20 ml Cyclohexadien(1.3) vereinigt. Unter kräftigem Rühren bestrahlt man die Lösung mit der unterhalb des Kolbens angebrachten UV-Lampe [++)] 8 Stunden. Durch die von der Lichtquelle abgegebene Wärme kommt die Lösung zu schwachem Rückfluß. Die CO-Entwicklung während der Reaktion kann am Hg-Ventil verfolgt werden.

[+)] Für schnelle und sachkundige Anfertigung der Apparaturen und Glasgeräte bin ich Instituts-Glasbläsermeister A. OCHS zu Dank verpflichtet.

[++)] Hochdruckbrenner Q 81, Quarzlampen GmbH., Hanau.

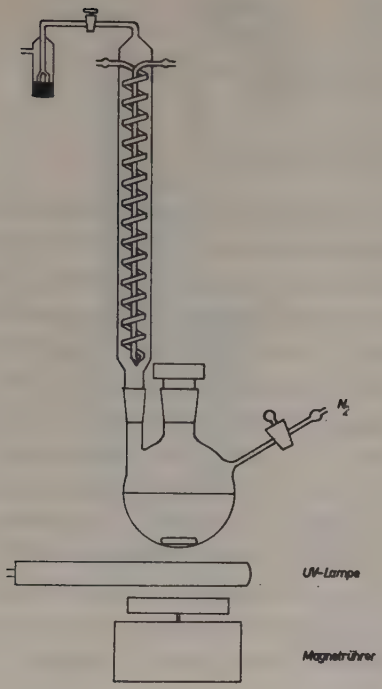


Abb. 22

Anschließend bringt man die Reaktionsmischung i. Vak. schonend zur Trockne und unterwirft den Rückstand wiederum der Hochvakuumsublimation. Nachdem bei tieferen Temperaturen nicht umgesetztes $C_5H_5V(CO)_4$ entfernt wurde, erhält man bei 110-120° die Cyclohexadienverbindung auf die unter a. angegebene Weise. Die Ausbeute an rohem $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$ beträgt 1.2 g, entsprechend 26% d. Th. bez. auf eingesetztes $C_5H_5V(CO)_4$.

Die weitere Reinigung kann durch wiederholte Resublimation durchgeführt werden. Falls die Kristalle dabei immer noch feucht und durch anhaftendes Öl verunreinigt anfallen, werden sie mit wenig Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

$C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$ (252.18):

Ber.	C 61.91	H 5.19	V 20.20
Gef.	C 61.86	H 5.34	V 20.33 +)

Molekulargewicht kryoskopisch in Benzol: 246

3. Darstellung von $C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$

Zur Umsetzung von Butadien(1.3) mit Carbonylverbindungen wird die in Abb. 23 gezeigte Apparatur verwendet. Der 250-ml-Dreihalskolben trägt einen mit Trockeneis/Methanöl beschickten Kühlturm, an dessen Gasableitungsrohr ein Quecksilber-Überdruckventil angebracht ist. Die eine der seitlichen Öffnungen des Kolbens, durch die zu Beginn die Reaktionskomponenten eingebracht werden, wird mit einem Schliffstopfen verschlossen. Durch die andere taucht ein Gaseinleitungsrohr tief in die Reaktionslösung ein, durch welches man mittels eines Zweiwegehahns wahlweise Stickstoff oder Butadien einleiten kann. Die UV-Bestrahlung erfolgt durch die 1-2 cm unterhalb des Reaktionskolbens angebrachte, stabförmige UV-Lampe. Die von ihr ausgestrahlte Wärme bewirkt gleichzeitig eine Erwärmung des Kolbeninhalts, für dessen gute Durchmischung durch den Magnetrührer gesorgt ist. Vor der Beschickung wird die Apparatur durch mehrmaliges Evakuieren und Einleiten von Stickstoff luftfrei gemacht. Sämtliche Operationen werden unter N_2-Schutz ausgeführt.

Zur Darstellung von $C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$ wird der Reaktionskolben mit 1.85 g (0.0081 Mol) $C_5H_5V(CO)_4$ und etwa 80 ml abs., olefinfreiem Heptan (oder Hexan) beschickt. Nun wird Butadien eingeleitet, das in dem Kohlenwasserstoff mit schwacher Wärmeentwicklung gut löslich ist. Sobald die Volumenzunahme etwa 25-30 ml beträgt und das am Kühlturm sich kondensierende Butadien in steter Tropfenfolge in die Reaktionslösung zurückfließt, wird die Zuleitung geschlossen und die UV-Lampe gezündet. Der Kolbeninhalt behält trotz der von der Lichtquelle ausgestrahlten Wärme durch das ständig zurücktropfende, kalte Butadien Raumtemperatur.

+) Für die Durchführung der zahlreichen Kohlenstoff/Wasserstoff-Analysen schulde ich Herrn M. BARTH Dank.

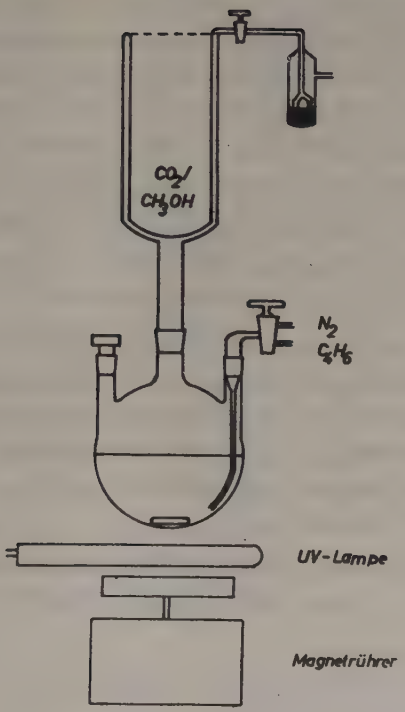


Abb. 23

Man bestrahlt 4 Stunden unter Rühren. Verlangsamt sich während der Reaktion, deren Ablauf man wieder am entweichenden CO verfolgen kann, der Rückfluß am Kühlturm, so wird neuerlich Butadien einkondensiert.

Anschließend zieht man das Lösungsmittel und überschüssiges Butadien i. Vak. völlig ab. Der erhaltene Rückstand wird bei einer Badtemperatur von 60-80° i. Hochvak. sublimiert. Man erhält neben wenig unverändertem $C_5H_5V(CO)_4$ als Hauptprodukt dunkelrotes, etwas schwerer flüchtiges $C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$ als untere Sublimationszone. Es wird durch Resublimation und gegebenenfalls Waschen mit Pentan gereinigt.
Ausbeute: 0.5 g (27% d. Th.) $C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$ in roten Kristallen.

$C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$ (226.15):

Ber.	C 58.42	H 4.90	V 22.53
Gef.	C 58.38	H 4.97	V 22.62

4. Darstellung von $C_5H_5VC_6H_{10}(CO)_2$

Die Umsetzung wird wie unter 2 b. in einem 100-ml-Zweihalskolben unter N_2-Schutz durchgeführt. Man vermischt 2.5 g (0.011 Mol) $C_5H_5V(CO)_4$ mit 15 ml 2.3-Dimethyl-butadien(1.3) und bestrahlt mit der UV-Lampe in der angegebenen Weise, wobei die Reaktionslösung schwach sieden soll.

Dann wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand i. Hochvak. sublimiert. Man geht dabei so vor, daß man das Sublimationsrohr zunächst weit in das Heizbad eintauchen läßt und bei 60° nicht umgesetztes Ausgangsmaterial entfernt. Anschließend zieht man das Gefäß weiter aus dem Bad heraus und sublimiert bei 90° den Dimethyl-butadien-Komplex. Die weitere Reinigung erfolgt am besten durch Resublimation.

Man erhält auf diese Weise 0.6 g $C_5H_5VC_6H_{10}(CO)_2$ in dunkelroten Kristallen, entsprechend 21.5% d. Th. bez. auf eingesetztes $C_5H_5V(CO)_4$.

$C_5H_5VC_6H_{10}(CO)_2$ (254.20):

Ber.	C 61.42	H 5.95	V 20.04
Gef.	C 61.18	H 5.93	V 20.29

5. Umsetzung von $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$ mit Kohlenmonoxyd

Um die Rückbildung von $C_5H_5V(CO)_4$ aus den Olefin-Komplexen unter CO-Druck zu beweisen, werden in einem heizbaren Rotierautoklaven 0.18 g (0.0007 Mol) $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$ bei 100° Reaktionstemperatur 18 Stunden einem Druck von 100 at Kohlenmonoxyd ausgesetzt. Durch Hochvakuumsublimation des Autoklaveninhalts erhält man bei 60-90° 0.09 g $C_5H_5V(CO)_4$ (55% d. Th.).

6. Umsetzung von $C_5H_5V(CO)_4$ mit 2-Methyl-butadien(1.3)

In der in Abb. 22 gezeigten Apparatur vereinigt man unter N_2 0.5 g $C_5H_5V(CO)_4$ mit 50 ml Pentan und 10 ml Isopren (2-Methyl-butadien(1.3)). Es wird 7 Stunden unter Rühren mit UV-Licht bestrahlt. Dabei tritt Reaktion

unter CO-Entwicklung und Bildung dunkler Zersetzungsprodukte ein. Nach Abkühlen filtriert man über ein G3-Fritte. Der schwarze Rückstand ist pyrophor und besteht wahrscheinlich aus feinverteiltem Metall. Beim Einengen des Filtrats bleiben einige Tropfen einer öligen, grünbraunen Flüssigkeit zurück. Beim Versuch, diese in einer Mikrodestillationsapparatur am Hochvakuum zu destillieren, gehen zwischen 50 und 70° 1-2 Tropfen eines grünen Öles über. Dieses Öl, das sich an Luft zersetzt, enthält Vanadin und zeigt im IR-Spektrum eine Anzahl neue Banden, jedoch fehlen die für die Olefin-Komplexe typischen Absorptionen.

7. Umsetzung von $C_5H_5V(CO)_4$ mit Benzol

Unter N_2-Schutz löst man 2.95 g $C_5H_5V(CO)_4$ (0.0013 Mol) in 50 ml abs. Benzol und bestrahlt die Lösung 6 Stunden in der gewohnten Weise. Das Benzol kommt zu schwachem Rückfluß, doch ist kaum eine Gasentwicklung zu beobachten. Durch Zersetzung färbt sich der Kolbeninhalt allmählich dunkler. Nach Abziehen des Benzol i. Vak. erhält man bei der HV-Sublimation durch ölige Schmieren geringfügig verunreinigtes $C_5H_5V(CO)_4$ zurück.
Ausbeute: 2.2 g (75% der eingesetzten Menge).

8. Umsetzung von $C_5H_5V(CO)_4$ mit Cyclopentadien(1.3)

3.8 g (0.017 Mol) $C_5H_5V(CO)_4$ werden in einem N_2-gefüllten 100-ml-Zweihalskolben zusammen mit 30 ml frischdestilliertem, monomerem Cyclopentadien unter magnetischer Rührung mehrere Stunden mit der Quarzlampe bestrahlt. Anschließend wird das überschüssige Cyclopentadien und die Hauptmenge der entstandenen Polymerisationsprodukte i. Vak. bei Badtemperaturen bis zu 100° abgezogen. Aus dem schmierigen Rückstand erhält man bei 60-100° am Hochvakuum ein Gemisch roter und dunkelvioletter Kristalle. Es handelt sich dabei um ca. 0.1 g nicht umgesetztes $C_5H_5V(CO)_4$ und 1.1 g $V(C_5H_5)_2$ (36% Ausbeute bez. auf $C_5H_5V(CO)_4$).

9. Darstellung von $(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$

a. aus $Mo(CO)_6$

In der in Abb. 23 gezeigten Apparatur löst man 1.8 g (0.0068 Mol) $Mo(CO)_6$ in 80-100 ml Hexan und kondensiert etwa 25-30 ml Butadien ein. Nach 5stündiger

UV-Bestrahlung unter Rühren zieht man i. Vak. die Flüssigkeiten ab und unterwirft den Rückstand der HV-Sublimation. Bei 40-45° erhält man im Verlauf mehrerer Stunden neben einem Großteil unveränderten Ausgangsmaterials bernsteingelbe Kristalle, die sich von ersterem nur schwer trennen lassen. Nach einiger Zeit hat sich die Hauptmenge des $Mo(CO)_6$ mit einem Teil des gelben Produktes im oberen Teil des Sublimationsrohrs gesammelt, während etwa die Hälfte der gelben Kristalle weiter unten zurückbleibt. Durch vorsichtige Resublimation dieser unteren Fraktion kann man eine weitere Reinigung von noch enthaltenem Ausgangsmaterial erreichen. Man erhält so 0.05-0.1 g (3-6%) bernsteinfarbenes $(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$.

$(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$ (260.15):

Ber.	C 46.16	H 4.65
Gef.	C 46.58	H 4.75

b. aus $C_6H_3(CH_3)_3Mo(CO)_3$

In derselben Apparatur setzt man 1.5 g (0.005 Mol) $C_6H_3(CH_3)_3Mo(CO)_3$ in 100 ml absolutem Hexan und ca. 30 ml einkondensiertem Butadien unter UV-Bestrahlung um. Nach 8stündiger Lichteinwirkung entfernt man den Kühlturm und läßt das überschüssige Butadien entweichen. Die braungelbe Mischung filtriert man unter N_2-Schutz über eine G3-Fritte. Der Rückstand auf der Fritte besteht neben Zersetzungsprodukten hauptsächlich aus unverändertem Mesitylen-molybdän-tricarbonyl. Das Filtrat bringt man i. Vak. schonend zur Trockne und sublimiert anschließend i. Hochvak. Bei 40-60° werden 0.15-0.2 g (11-15%) bernsteingelbes $(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$ in sternförmigen Kristallen gewonnen, während bei 80-100° schwerer flüchtiges Ausgangsprodukt anfällt. Analyse, Schmelzverhalten und IR-spektroskopische Untersuchung bestätigen die Identität mit dem unter a. erhaltenen Produkt.

10. Darstellung von $[C_4H_6Co(CO)_2]_2$

Die Umsetzung wird in der in Abb. 23 gezeigten Versuchsanordnung durchgeführt. Zunächst werden unter N_2-Schutz 2 g (0.0059 Mol) $Co_2(CO)_8$ in 125 ml abs. Pentan gelöst bzw. suspendiert. Dann kondensiert man Butadien dazu, bis die Volumenzunahme etwa 30 ml beträgt. Sobald von der Kühlvorrichtung Butadien kräftig in die Reaktionslösung zurücktropft, wird die Butadien-Zufuhr abgestellt und die UV-Lampe eingeschaltet.

Die Reaktion setzt schnell unter kräftiger CO-Entwicklung ein, während sich gleichzeitig aus der tiefdunkelbraunen Lösung das braungelbe Reaktionsprodukt abzuscheiden beginnt. Daneben erkennt man deutlich eine dunkle, fast schwarze Substanz, bei der es sich wahrscheinlich um tetrameres Kobaltcarbonyl handelt, das sich unter dem Einfluß des UV-Lichts in einer Nebenreaktion bildet. Nach 3 Stunden ist die Gasentwicklung praktisch beendet, wodurch sich das Ende der Reaktion anzeigt. Zur Vervollständigung bestrahlt man noch kurze Zeit weiter, bevor man die UV-Lampe abschaltet.

Anschließend entfernt man den Kühlturm, zieht i. Vak. unter schwachem Erwärmen das überschüssige Butadien ab und engt die Lösung auf die Hälfte ein. Dabei fällt das Reaktionsprodukt weitgehend aus. Es wird in der Kälte unter N_2 über eine G3-Fritte abfiltriert. Die Aufarbeitung des dunkelbraunen Filtrates lohnt sich nicht, da es nur wenig von der gesuchten Butadienverbindung enthält. Im Rückstand findet sich neben dieser noch etwas graues Zersetzungsprodukt - vermutlich feinverteiltes Metall - und ein geringer Anteil der schwarzen Carbonylverbindung. Zu deren Entfernung wird auf der Fritte mehrmals mit kleinen Portionen Pentan gewaschen. Das besser lösliche Carbonyl geht dunkelbraun in Lösung. Gegen Ende, wenn die Hauptmenge der löslichen Verunreinigung entfernt ist, erscheint das Filtrat durch den Butadien-Komplex klar gelb gefärbt.

Die weitere Reinigung des Rohproduktes (ca. 1 g) kann durch Umkristallisieren aus warmem Hexan erfolgen. Zu starke Erwärmung ist dabei tunlichst zu vermeiden, da sonst in der Lösung bereits wieder Zersetzung zu beobachten ist. Zur Ausführung der Umkristallisation eignet sich am besten ein Zweischenkelgefäß mit einer zwischen den Schenkeln befindlichen G3-Fritte. Wegen der geringen Löslichkeit empfiehlt sich eine Aufteilung des Rohproduktes in zwei bis drei Teile. Diese löst man in dem einen Schenkel unter schwachem Erwärmen in Hexan, filtriert ab und kühlt das Filtrat auf -78^0. Die ausfallenden, kupferfarbenen, blättchenförmigen Kristalle werden auf der Fritte gesammelt und mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen. Nach Tocknung i. Vak. erhält man so insgesamt 0.5 g $[C_4H_6Co(CO)_2]_2$, das entspricht 25% d. Th. bez. auf $Co_2(CO)_8$.

Eine weitere Möglichkeit zur Reinigung, die sich auch für größere Substanzmengen eignet, ist die Säulenchromatographie. Zu diesem Zweck löst man das Rohprodukt in wenig Benzol, in dem seine Löslichkeit etwas größer ist, und chromatographiert unter N_2-Schutz über eine mit stickstoff-gesättigtem

Aluminiumoxyd [+)] gefüllte Säule. Das Eluat wird i. Vak. ohne Erwärmen weitgehend eingeengt und über eine G3-Fritte filtriert. Die zurückbleibenden Kristalle werden mit wenig Pentan gewaschen.

$[C_4H_6Co(CO)_2]_2$ (338.09):

Ber. C 42.63 H 3.58 Co 34.87
Gef. C 42.74 H 3.39 Co 34.90
Molekulargewicht kryoskopisch in Benzol: 314.

11. Darstellung von $[C_5H_8Co(CO)_2]_2$

Die Reaktion kann wieder in der Apparatur mit Rückflußkühler (Abb. 22) vorgenommen werden. Zur Umsetzung gelangen 2 g (0.0059 Mol) $Co_2(CO)_8$ in einem Gemisch von 10 ml Isopren (Kp 34^0) und 50 ml Pentan. Nach Einschalten der UV-Lampe setzt heftige Reaktion unter CO-Entwicklung ein; die Lösung siedet unter dem Einfluß der Strahlungswärme unter Rückfluß.

Nach etwa 3 Stunden ist die Reaktion beendet, die Lösung ist dunkelbraun, ein Teil der Isoprenverbindung hat sich in braunroten Kristallen abgeschieden. Man konzentriert die Lösung i. Vak. weitgehend und filtriert über eine G3-Fritte. Der im Rückstand befindliche π-Komplex ist wieder durch Zersetzungsprodukte und eine geringe Menge der schwarzen Carbonylverbindung verunreinigt. Zu deren Entfernung wäscht man mehrmals mit wenig Pentan, bis das Filtrat durchsichtig rotbraun bleibt.

Zur weiteren Reinigung des Rohproduktes (ca. 1 g) teilt man dieses in 2-3 Teile und kristallisiert jeweils im Zweischenkelgefäß unter N_2 aus Hexan um. Die Temperaturempfindlichkeit scheint nicht so groß zu sein wie beim Butadien-Komplex. Die Kristalle werden mit wenig Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet.
Ausbeute: 0.7 g $[C_5H_8Co(CO)_2]_2$ in rotbraunen Kristallen, entsprechend 32% d. Th. bez. auf $Co_2(CO)_8$.

$[C_5H_8Co(CO)_2]_2$ (366.15):

Ber. C 45.92 H 4.40 Co 32.19
Gef. C 46.31 H 4.50 Co 32.14

[+)] Al_2O_3 neutral, der Firma Woelm, Aktivitätsstufe V

12. Darstellung von Di-benzol-chrom aus dem System $CrCl_3/C_6H_8/C_2H_5MgBr$

In einem 250-ml-Dreihalskolben werden unter N_2 4 g (0.025 Mol) wasserfreies $CrCl_3$ in einer Mischung von 50 ml Diäthyläther und 20 ml Cyclohexadien(1.3) suspendiert. Der Reaktionskolben ist mit einem Rückflußkühler mit angeschlossenem Hg-Ventil, einem Tropftrichter und einer Stickstoffzuleitung versehen; der Kolbeninhalt wird mit einem Magnetrührer gerührt.

Zu dieser Suspension wird im Verlauf von einer Stunde eine ätherische Grignard-Lösung zugetropft, die man in gewohnter Weise aus 10 g (0.41 Mol) Magnesium und 46 g (32 ml; 0.42 Mol) C_2H_5Br bereitet hat. Schon während des Zutropfens bestrahlt man den Kolbeninhalt von unten mit der UV-Lampe. Bei Zugabe der Grignard-Lösung ballt sich das suspendierte $CrCl_3$ zunächst zu einer zähen Masse zusammen, die sich später wieder auflöst. Die ätherische Lösung nimmt im Verlauf der Reaktion eine schwarzbraune Färbung an. Nachdem das Reaktionsgemisch noch weitere 4 Stunden mittels der UV-Lampe zum Rückfluß gebracht worden ist, läßt man unter N_2 abkühlen.

Die Aufarbeitung durch alkalisch-reduzierende Hydrolyse erfolgt in Anlehnung an die Vorschrift zur normalen Darstellung von Di-benzol-chrom [64]: In einem 1-Liter-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und N_2-Zuleitung werden 35 g KOH in 200 ml H_2O gelöst. Dann setzt man 100 ml Methanol und 300 ml Toluol zu, füllt den Kolben mit Stickstoff und rührt 20 g $Na_2S_2O_4$ ein. Mit Eis/Kochsalz wird das Hydrolyse-Gemisch gut gekühlt und die Reaktionslösung unter N_2-Schutz und kräftigem Rühren vorsichtig eingebracht. Durch Hydrolyse des überschüssigen Grignard-Reagenzes setzt heftige Äthan-Entwicklung ein. Man entfernt nach einiger Zeit die Kühlung, läßt den Kolbeninhalt unter Rühren auf Raumtemperatur kommen und stellt dann den Rührer ab. Die organische Phase ist dunkelbraun gefärbt, die wässrige gelbgrün. Da die wässrige Schicht größere Mengen ausgefallenes Magnesium-hydroxyd enthält, trennen sich die beiden Phasen nur schwer. Unter Umständen erleichtert ein weiterer Zusatz von Methanol die Phasentrennung.

Die organische Schicht wird unter N_2 abgehebert, mit $CaCl_2$ getrocknet und über eine G3-Fritte filtriert. Das Filtrat ist eine tiefbraune, undurchsichtige Lösung. Unter schwachem Erwärmen zieht man i. Vak. die organischen Lösungsmittel ab. Zurückbleibt das rohe Di-benzol-chrom in schmierigen, schwarzbraunen Kristallen. Die weitere Reinigung erfolgt in gewohnter

Weise durch Waschen mit wenig Äther und anschließende HV-Sublimation. Ausbeute: 0.75 g $Cr(C_6H_6)_2$, entspr. 14% d.Th. bez. auf $CrCl_3$.

Arbeitet man einen in gleicher Weise durch Umsetzung von $CrCl_3$ mit C_2H_5MgBr/C_6H_6 erhaltenen Ansatz statt alkalisch-reduzierend durch saure Hydrolyse auf, so wird kein Di-benzol-chrom gebildet: Durch vorsichtige Hydrolyse mit einer Mischung aus 20 ml konz. H_2SO_4 in 100 ml H_2O und 100 ml Benzol erhält man eine nur schwach gelbstichige organische Phase, während die wässrige Schicht die grüne Farbe von Cr(III)-Ionen aufweist.

13. Umsetzung von $CrCl_3$ mit Benzol/C_2H_5MgBr

In der gleichen Versuchsanordnung wie unter 12. und unter den gleichen Reaktionsbedingungen setzt man eine Suspension von 2 g (0.013 Mol) wasserfreiem $CrCl_3$ in 25 ml abs. Diäthyläther und 25 ml abs. Benzol mit einer Grignard-Lösung aus 5 g (0.205 Mol) Magnesium und 23 g (16 ml; 0.21 Mol) C_2H_5Br in 50 ml abs. Äther um.

Nach mehrstündiger Reaktion wird in der angegebenen Weise mit einem Gemisch von 15 g KOH, 100 ml H_2O, 50 ml Methanol, 100 ml Benzol und 10 g $Na_2S_2O_4$ hydrolysiert. Die resultierende organische Phase ist nur schwach gelblich gefärbt und enthält offensichtlich kein Di-benzol-chrom.

14. Darstellung von $C_5H_5CrC_4H_7(CO)_2$

Für die Umsetzung findet wieder die in Abb. 23 beschriebene Apparatur Verwendung. Unter N_2 bringt man 1.25 g (0.0031 Mol) $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ und 130 ml Hexan ein. Dann wird der Kühlturm mit Trockeneis beschickt und Butadien in großem Überschuß einkondensiert. Die braungrüne Suspension bestrahlt man insgesamt etwa 24 Stunden mit UV-Licht. Die Reaktion kann über Nacht unterbrochen werden. Obwohl bei Raumtemperatur auch ohne Kühlung nur wenig Butadien aus dem Reaktionsmedium entweicht, wird vor Wiederaufnahme der Bestrahlung jeweils wieder etwas Butadien eingeleitet.

Nach Beendigung der Bestrahlung wird die Reaktionsmischung, die immer noch größere Mengen unverändertes Ausgangsmaterial enthält, i.Vak. zur Trockne gebracht. Der entstehende schmierige Rückstand wir 3-5mal mit 10 ml warmem Pentan behandelt. Dabei geht in erster Linie das Reaktionsprodukt in Lösung und wird auf diese Weise von der Hauptmenge des

$[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ und von Zersetzungsprodukten abgetrennt. Die Pentanauszüge filtriert man direkt in ein geeignetes, bauchiges Sublimationsgefäß, zieht darin das Pentan ab und unterwirft den Rückstand der HV-Sublimation. Bei 100-120° gewinnt man so 0.2 g gelbes, noch sehr unreines Rohprodukt (14% Ausbeute).

Zur weiteren Reinigung kann man das Rohprodukt mehrmals vorsichtig resublimieren. Als günstiger hat es sich erwiesen, es zunächst unter N_2 in etwa 10 ml Hexan zu lösen, abzufiltrieren und das Filtrat vorsichtig ohne zu erwärmen weitgehend zu konzentrieren. Man kühlt den entstehenden Kristallbrei mit Eis, filtriert die Mutterlauge über eine kleine G3-Fritte ab und wäscht die Kristalle auf der Fritte mit wenig kaltem Pentan. Nochmalige HV-Sublimation bei 90-100° ergibt ein analysenreines Produkt in 80-100 mg Ausbeute.

$C_5H_5CrC_4H_7(CO)_2$ (228.2):

Ber.	C 57.89	H 5.30
Gef.	C 57.50	H 5.30

15. Darstellung von s-$C_6H_3(CH_3)_3CrC_2H_4(CO)_2$

Die Darstellung des für die Reaktion benötigten Mesitylen-chrom-tricarbonyls erfolgt durch Umsetzung von $Cr(CO)_6$ in Mesitylen bei Badtemperaturen von 180-190°. 15 g $Cr(CO)_6$ setzen sich in 100 ml Mesitylen innerhalb von 25-30 Stunden unter CO-Entwicklung nahezu quantitativ um. Insgesamt gewinnt man nach Reinigung durch HV-Sublimation bei 100° 15.7 g (90%) $C_6H_3(CH_3)_3Cr(CO)_3$.

Für die Darstellung des Äthylen-Komplexes wird - um Lösungsmittelverluste durch den Gasstrom zu vermeiden - in der Apparatur mit Kühlturm (Abb. 23) gearbeitet. Man bringt unter N_2 in den 250-ml-Dreihalskolben 0.4 g (0.00156 Mol) $C_6H_3(CH_3)_3Cr(CO)_3$ und 125 ml abs. Hexan ein und beschickt die Kühlvorrichtung mit Trockeneis/Methanol. Dann wird ohne Unterbrechung 7 bis 8 Stunden über das Einleitrohr Äthylen in langsamem Strom durch die Reaktionslösung geleitet und mit dem Magnetrührer gerührt. Nach Einschalten der etwa 1.5 cm unter dem Reaktionskolben angebrachten UV-Lampe kommt das Hexan allmählich zum schwachen Rückfluß; das zunächst teilweise heterogen vorliegende $C_6H_3(CH_3)_3Cr(CO)_3$ geht dabei völlig in Lösung. Man beobachtet bereits nach kurzer Zeit einen Farbumschlag von gelb nach orangerot, die Lösung bleibt nahezu klar und wird zuletzt weinrot. Eine Ver-

legung des Einleitungsrohrs ist sorgfältig zu vermeiden, da sonst bei Unterbrechung des Äthylenstroms rasch Zersetzung unter Dunkelfärbung und Abscheidung schwarzer Flocken eintritt.

Nach der Umsetzung entfernt man sofort den Kühlturm im Stickstoff-Gegenstrom und filtriert die noch warme Lösung möglichst schnell über ein G3-Fritte, auf deren Filterplatte sich eine Schicht Filterflockenmasse befindet, in ein 250-ml-Schlenk-Rohr. Auf dem Filter verbleibt wenig graugrünes Zersetzungsprodukt, das rote Filtrat ist völlig klar. Beim Einengen, das ohne Erwärmen sowie zur Vermeidung von Siedeverzügen unter Rühren zu erfolgen hat, fallen mit zunehmender Abkühlung rote Kristalle aus, während sich am oberen Rand der Lösung gelbe Ringe abscheiden. Sobald das Volumen nur mehr 20-30 ml beträgt, beginnt die zuvor rote Lösung grünstichig zu werden und ein gelbgrünes Produkt abzusetzen. Man bricht das Einengen sofort ab und filtriert unter N_2 über eine G3-Fritte. Der Rückstand, der mitunter bereits die reine Äthylenverbindung darstellt, wird in diesem Fall 4-5mal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und bei Raumtemperatur i. Vak. getrocknet. Enthält er noch Ausgangsmaterial, was an der mehr orangeroten Farbe erkenntlich ist, so kann dieses durch mehrmaliges Behandeln mit jeweils 5 ml Hexan von 30-40^0 entfernt werden. Man wäscht auch hier zuletzt nochmals mit wenig Pentan und trocknet die schwach lichtempfindlichen, leuchtend roten Kristalle.

Ausbeute: 0.22 g s-$C_6H_3(CH_3)_3CrC_2H_4(CO)_2$ entsprechend 55% d. Th. bez. auf Mesitylen-chrom-tricarbonyl.

s-$C_6H_3(CH_3)_3CrC_2H_4(CO)_2$ (256.27):

Ber.	C 60.92	H 6.29	O 12.49	Cr 20.29
Gef.	C 60.80	H 6.30	O 12.60	Cr 20.30

16. Darstellung von $[C_5H_5Cr(NO)_2CO]PF_6$

a. Verbesserte Darstellung von $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$

Die Darstellung von $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$ erfolgt in Anlehnung an das bereits früher beschriebene Verfahren [96].

In einem 500-ml-Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler mit Hg-Ventil, KPG-Rührer, Gaseinleitrohr und N_2-Zuleitung, gibt man unter N_2 zu einer aus 4.7 g (0.204 Mol) Natrium und 25 ml frisch destilliertem

Cyclopentadien in 200 ml Tetrahydrofuran hergestellten NaC_5H_5-Lösung 16 g (0.1 Mol) wasserfreies $CrCl_3$. Nach 2stündigem Erhitzen unter Rückfluß werden etwa 0.2 Mol (ca. 4.5 Liter) reines, trockenes NO in die erkaltete, dunkelgrüne Lösung eingeleitet. Anschließend zieht man i. Vak. das Lösungsmittel ab, trocknet den grünen Rückstand am Hochvakuum und extrahiert ihn auf einer Extraktionsfritte 30 Stunden unter N_2-Schutz mit siedendem Hexan. Man erhält 9.7 g (46 % bezogen auf $CrCl_3$, gegenüber 7% nach der zitierten Vorschrift) $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$ von brauchbarer Reinheit, das für die weitere Umsetzung direkt Verwendung fand.

$C_5H_5Cr(NO)_2Cl$ (212.6):

Ber.	C 28.25	H 2.37
Gef.	C 28.90	H 2.43

b. $[C_5H_5Cr(NO)_2CO]PF_6$

Man vereinigt in einem kleinen gläsernen Autoklaveneinsatz 0.5 g (0.00235 Mol) $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$, 1 g (0.0075 Mol) wasserfreies $AlCl_3$ und 8 ml abs. Benzol und bringt diesen in einen Hochdruckautoklaven von 50 ml Druckraum ein. Es werden 300 at Kohlenmonoxyd aufgepreßt. Dann läßt man bei 60^0 Innentemperatur 17 Stunden rotieren.

Nach Öffnen des Autoklaven wird das Umsetzungsprodukt direkt im Glaseinsatz i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende, halbfeste Rückstand wird unter intensiver Eiskühlung mit einem Überschuß an konzentrierter wässriger NH_4PF_6-Lösung hydrolysiert. Den entstehenden, voluminösen Niederschlag trennt man auf einer G3-Fritte vom gelbgrünen Filtrat ab. Er wird zur Entfernung von nichtumgesetztem Ausgangsmaterial auf dieser noch mehrmals mit Chloroform behandelt, bis dieses farblos abläuft, und dann i. Vak. getrocknet.

Zur weiteren Reinigung löst man in wenig trockenem Aceton, filtriert über eine G3-Fritte und versetzt das gelbgrüne Filtrat mit der 5-10fachen Menge Hexan: $[C_5H_5Cr(NO)_2CO]PF_6$ fällt nahezu quantitativ aus. Es wird auf einer G3-Fritte gesammelt, mit Hexan und anschließend Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet.
Ausbeute: 0.37 g $[C_5H_5Cr(NO)_2CO]PF_6$ als gelbgrünes Pulver, entsprechend 45% d. Th., bez. auf $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$.

Falls erforderlich kann das Hexafluorophosphat auf die gleiche Weise nochmals umgefällt werden. Die Fällungs- und Umfällungsoperationen wurden sicherheitshalber unter N_2-Schutz durchgeführt.

$[C_5H_5Cr(NO)_2CO]PF_6$ (350.10):

Ber.	C 20.58	H 1.44	N 8.00	Cr 14.86
Gef.	C 20.57	H 1.49	N 7.93	Cr 14.35

17. Darstellung von $C_5H_5VCl_3$

In einem 500-ml-Dreihalskolben, versehen mit einem N_2-Zuleitungsrohr, einem Gaseinleitungsrohr und einem Schliffstopfen, werden unter N_2 8.7 g (0.038 Mol) $C_5H_5V(CO)_4$ in 200 ml trockenem, N_2-gesättigtem Tetrachlorkohlenstoff unter Erwärmen gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird 10-20 Min. lang peinlichst O_2-freies Chlor eingeleitet.

Technisches Chlor wird hierzu zuvor in einer aus zwei Fallen bestehenden Apparatur i. Hochvak. 5-6mal überdestilliert, ein kleiner Vorlauf abgedampft, und die Mittelfraktion zur Umsetzung verwendet.

Die Reaktion beginnt nach kurzer Zeit unter Gasentwicklung und Erwärmung. Die anfänglich orangerote Lösung wird über braungelb rasch dunkelviolett bis schwarz, wobei gleichzeitig bereits ein Teil des Reaktionsproduktes ausfällt. Zur Vervollständigung der Reaktion leitet man noch weitere 10 Min. Chlor ein. Anschließend wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum bei einer Badtemperatur von 50° abgezogen. Der Rückstand wird mit einem Spatel unter N_2-Schutz von der Kolbenwand gelöst.
Ausbeute an Rohprodukt etwa 8.7 g.

Zur weiteren Reinigung empfiehlt sich die Extraktion, da bei der Sublimation nur ein weniger reines Produkt erhalten wird. Das Rohprodukt wird hierzu in 3-4 Portionen je 2-3mal mit 100 ml N_2-gesättigtem Toluol von 80-90° extrahiert und vom Unlöslichen über eine G3-Fritte abfiltriert. Aus dem permanganatfarbenen, äußerst luftempfindlichen Filtrat kristallisiert beim Erkalten bereits $C_5H_5VCl_3$ aus. Nach Zusatz des doppelten Volumens an N_2-gesättigtem Petroläther (oder Hexan) kühlt man auf -78° und sammelt die ausfallenden, dunklen Kristalle auf einer G3-Fritte, auf der sie mit kleinen Anteilen von tiefgekühltem, N_2-gesättigtem Petroläther gewaschen werden. Anschließend trocknet man 1 Stunde i. Hochvak..
Ausbeute: 3.6 g $C_5H_5VCl_3$, entsprechend 42% d. Th. bez. auf $C_5H_5V(CO)_4$.

Sämtliche Arbeiten müssen wegen der großen Luftempfindlichkeit des $C_5H_5VCl_3$ unter N_2-Schutz und unter Verwendung von trockenen, N_2-gesättigten Lösungsmitteln vorgenommen werden. Bei Luftzutritt nehmen die permanganatfarbenen Lösungen von $C_5H_5VCl_3$ rasch die blaue Farbe von $C_5H_5VOCl_2$ an.

$C_5H_5VCl_3$ (222.41):

Ber.	C 27.00	H 2.27	V 22.91	Cl 47.83
Gef.	C 27.48	H 2.38	V 22.97	Cl 46.92

Molekulargewicht kryoskopisch in Benzol: 248.

18. Darstellung von $C_5H_5VBr_3$

Wie unter Versuch 17 werden 0.75 g (0.0033 Mol) $C_5H_5V(CO)_4$ in Tetrachlorkohlenstoff mit O_2- und Cl_2-freiem Brom umgesetzt.

Zur Reinigung wird hierzu Br_2 einen Tag lang über KBr gekocht, einen weiteren Tag mit H_2SO_4 getrocknet und anschließend mehrmals i. Hochvak. destilliert. Eine Mittelfraktion wird zur Umsetzung verwendet.

Durch Einleiten des gereinigten Broms mittels eines N_2-Trägerstroms in die Lösung von $C_5H_5V(CO)_4$ entsteht ein tief grünschwarzes Reaktionsgemisch, von dem man nach 20 Min. das Lösungsmittel i. Vak. abzieht. Der dunkle Rückstand wird mit 40 ml warmem Toluol extrahiert; man filtriert über eine G3-Fritte vom Unlöslichen ab und versetzt das Filtrat mit 80 ml Petroläther. Bei Kühlung auf -78^0 fällt $C_5H_5VBr_3$ aus. Es wird auf einer G3-Fritte gesammelt, mit kaltem Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausbeute: 0.52 g dunkelgrünes $C_5H_5VBr_3$, entspr. 44.5% d. Th. bez. auf $C_5H_5V(CO)_4$.

Die Sauerstoffempfindlichkeit des Bromids erfordert die gleichen Schutzmaßnahmen, wie sie auch bei der Chlorverbindung getroffen werden müssen.

$C_5H_5VBr_3$ (355.79):

Ber.	V 14.32	Br 67.38
Gef.	V 14.38	Br 66.94

19. Umwandlung von $C_5H_5VCl_3$ in $C_5H_5VOCl_2$

0.48 g (0.00216 Mol) $C_5H_5VCl_3$ werden unter Stickstoff in einem Schlenk-Rohr in 40 ml N_2-gesättigtem Toluol gelöst. In die permanganatfarbene Lösung leitet man trockenen Sauerstoff ein. In der ersten Minute ist kaum eine Farbänderung zu bemerken. Dann tritt jedoch kräftige HCl-Entwicklung ein, die nach 10 Min. beendet ist. Die jetzt blaue Lösung wird vorsorglich über eine G4-Fritte filtriert, das Filtrat mit 80 ml Petroläther versetzt und auf -78° gekühlt. Man filtriert die ausgefallenen Kristalle in der Kälte über eine G3-Fritte ab, wäscht sie mit tiefgekühltem Petroläther und trocknet i. Hochvak.. Ausbeute: 0.32 g dunkelblaues $C_5H_5VOCl_2$, entspr. 73% d. Th. bez. auf $C_5H_5VCl_3$.

Zur Identifizierung wurde eine Halogenbestimmung vorgenommen:

$C_5H_5VOCl_2$ (202.9)

Ber. Cl 34.94
Gef. Cl 35.03

20. Umwandlung von $C_5H_5VCl_3$ in $C_5H_5VBr_3$

Man löst 0.5 g (0.00225 Mol) $C_5H_5VCl_3$ in 20 ml abs., N_2-gesättigtem Toluol, läßt 5 ml Brom, das wie unter 18 gereinigt wurde, zutropfen und leitet 1 Stunde lang einen mäßigen N_2-Strom durch die Lösung. Nach Filtration über eine G4-Fritte versetzt man mit 50 ml N_2-gesättigtem Petroläther, kühlt auf -78° und sammelt die ausfallenden Kristalle auf einer G3-Fritte. Sie werden wie üblich unter N_2-Schutz gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 0.5 g $C_5H_5VBr_3$, entspr. 63% d. Th. bez. auf $C_5H_5VCl_3$.

21. Darstellung von $(C_5H_5)_2VCl$

a. Aus VCl_4 + 3 NaC_5H_5

Die Umsetzung wird in einem 500-ml-Dreihalskolben vorgenommen, der mit einem Rückflußkühler mit Hg-Überdruckventil, ferner mit einem KPG-Rührer und einem Tropftrichter ausgestattet ist. Außerdem ist noch eine N_2-Zuleitung vorhanden. Bei -78° löst man im Kolben 5.4 g (10 ml; 0.0282 Mol) VCl_4 in 200 ml absolutem, N_2-gesättigtem Toluol. Der Tropftrichter wird - ebenfalls unter N_2-Schutz - mit einer NaC_5H_5-Lösung beschickt,

die man in der üblichen Weise aus 2 g (0.087 Mol) Natrium und 8.5 g (10.5 ml; 0.13 Mol) frisch destilliertem Cyclopentadien in ca. 100 ml Tetrahydrofuran hergestellt hat.

Unter kräftigem Rühren läßt man im Verlauf einer halben Stunde bei -78° die NaC_5H_5-Lösung zum VCl_4 zutropfen. Die Farbe der Reaktionsmischung wird violett bis rotbraun. Nach Zugabe des NaC_5H_5 wird noch eine halbe Stunde unter Kühlung gerührt, bevor man den Kolbeninhalt auf Raumtemperatur kommen läßt. Bei einer maximalen Badtemperatur von 50-60° werden anschließend die Solvenzien i. Vak. erschöpfend abgezogen. Unter N_2-Schutz überführt man das Rohprodukt in ein Sublimationsgefäß und unterwirft es der HV-Sublimation.

Bei 100° erhält man zunächst in geringer Menge mitentstandenes $V(C_5H_5)_2$, welches man vor Steigerung der Sublimationstemperatur entfernt. Zwischen 140 und 180° sublimiert $(C_5H_5)_2VCl$ in blauen, nadelförmigen Kristallen. Hat man bei der Durchführung des Versuchs auf strengen Luftausschluß geachtet, so ist das Sublimat nicht mit grünem $(C_5H_5)_2VCl_2$ verunreinigt.
Ausbeute: 1.43 g blaues $(C_5H_5)_2VCl$ (23% d. Th., bez. auf VCl_4).

Die Resublimation bei 130° i. Hochvak. erfolgt ohne größere Verluste und liefert ein analysenreines Produkt.

$(C_5H_5)_2VCl$ (216.59):

Ber.	C 55.45	H 4.65	Cl 16.37	V 23.52
Gef.	C 55.64	H 4.78	Cl 16.32	V 23.48

Molekulargewicht kryoskopisch in Benzol: 222.

b. Aus $V(C_5H_5)_2$

In besserer Ausbeute entsteht $(C_5H_5)_2VCl$ bei der Oxydation von $V(C_5H_5)_2$ mit Chlorwasserstoff.

Unter N_2-Schutz löst man in einem mit Gaseinleitungs- und Ableitungsrohr ausgestatteten Kolben 3 g (0.0166 Mol) $V(C_5H_5)_2$ in 150 ml abs., N_2-gesättigtem Hexan und leitet ca. 10 Min. lang einen kräftigen HCl-Strom durch die mittels eines Magnetrührers gut durchmischte, dunkle Lösung. Es bildet sich schnell ein voluminöser hellblauer Niederschlag, den man über eine G3-Fritte abfiltriert; das Filtrat ist farblos. Der Rückstand wird i. Vak. getrocknet und i. Hochvak. sublimiert. Zwischen 120 und 160° erhält man in 10-15 Stunden 2.9 g blaues, nadelförmiges $(C_5H_5)_2VCl$, was einer Ausbeute von 81% d. Th. entspricht.

(Mischt man dem HCl-Strom noch Sauerstoff zu, so entsteht grünes $(C_5H_5)_2VCl_2$).

22. Versuche zur Polymerisation von Äthylen mittels Cyclopentadienyl-vanadin-halogeniden

a. System $C_5H_5VOCl_2/AlBr_3$

In einem gläsernen Autoklaveneinsatz löst man 0.2 g (0.001 Mol) $C_5H_5VOCl_2$ in 5 ml Benzol und setzt 0.9 g (0.0034 Mol) $AlBr_3$ zu. [Aluminium-bromid wurde wegen seiner besseren Löslichkeit in Benzol gewählt.] Der Einsatz wird in einen heizbaren Rotierautoklaven von 50 ml Druckraum eingebracht und 75 at Äthylen aufgepreßt. Bei einer Innentemperatur von 80° läßt man etwa 20 Stunden reagieren.

Nach Abbrennen des nicht umgesetzten Äthylens und Öffnen des Autoklaven wird die benzolische Phase vom dunklen Bodenkörper abgegossen und dieser nochmals mit 5-10 ml Benzol behandelt. Die vereinigten benzolischen Auszüge engt man i. Vak. auf etwa ein Drittel ihres Volumens ein und setzt ca. 10-15 ml Methanol zu. Es fällt ein weißer Festkörper aus. Durch Erhitzen bringt man ihn nochmals in Lösung und läßt dann langsam auskristallisieren. Man erhält auf diese Weise 0.9 g eines weißen, kristallinen, aber leicht klebrigen Polymeren. Aus der Mutterlauge kann man durch Einengen weitere 0.25 g leicht gelbgetöntes Polymeres isolieren.

Analyse des weißen Polymerisates: Gef. C 88.09 H 12.23
Polyäthylen "$(CH_2)_n$" : Ber. C 85.71 H 14.29.
Molekulargewicht kryoskopisch in Benzol: ca. 230.
Schmelzpunkt 120-125°.

b. System $(C_5H_5)_2VCl_2/Al(C_2H_5)_3$

Man vereinigt in einem Autoklaveneinsatz eine Suspension von 0.2 g (0.0008 Mol) $(C_5H_5)_2VCl_2$ in 5 ml Hexan mit 0.5 ml Aluminiumtriäthyl. Unter einem Äthylendruck von 75 at läßt man 25 Stunden bei 80° reagieren.

Nach Öffnen des Autoklaven ist der 40 ml fassende, gläserne Einsatz zu einem Drittel mit einer gelblichbraunen, recht harten Masse gefüllt, die sich nach Zerschlagen des Glasgefäßes nur mit einem Messer zerkleinern läßt. Der Festkörper wird zuerst mit einem Benzol/Methanol-Gemisch gekocht, wobei keine nennenswerte Löslichkeit zu beobachten ist. Zur Reinigung

von den anorganischen Verunreinigungen wird zunächst mit konz. HCl zum Sieden erhitzt; die salzsaure Lösung ist dabei offenbar durch gelöstes Vanadin schwach grün gefärbt. Auch das Polymerisat hatte eine leicht graugrüne Farbe angenommen. Daraufhin wird mehrere Stunden mit konz. HNO_3 am Rückfluß behandelt. Die groben Brocken des Reaktionsproduktes sind nun nahezu weiß, mit stellenweisen, gelblichen Verfärbungen. Eine weitere Reinigung scheitert an der völligen Unlöslichkeit des Festkörpers, der bei Schmelzversuchen ab ca. 125^0 zu erweichen beginnt.

Ausbeute ca. 5.2 g.

Die Analyse zweier verschiedener Proben ergab folgende Werte:

1. C 84.35 H 14.10
2. C 84.05 H 14.19

23. Darstellung von Chrom-Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung $C_5H_5CrBr_2 \cdot Donor$

a. Umsetzung von $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ mit Allylbromid

In einem 150-ml-Zweihalskolben, versehen mit Rückflußkühler mit angeschlossenem Hg-Überdruckventil, Schliffstopfen und N_2-Zuleitung, werden unter Stickstoff 1.1 g (0.00274 Mol) $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ mit 75 ml abs. Hexan und 3 ml Allylbromid versetzt. Man erhitzt die Mischung unter Rühren mittels eines Magnetrührers am Rückfluß, wobei bald lebhafte Gasentwicklung einsetzt, die man am Hg-Ventil verfolgen kann. Nach etwa 1 Stunde ist die Reaktion bereits beendet. Im Reaktionskolben hat sich ein blaugrüner Niederschlag gebildet, den man unter N_2-Schutz auf einer G3-Fritte sammelt und mehrmals mit abs. Pentan wäscht. Nach Trocknung i. Vak. erhält man auf diese Weise 1.3 g Rohprodukt, das für die weiteren Umsetzungen verwendet wird. Da dieses Rohprodukt hygroskopisch ist und sich mit Wasser zersetzt, werden auch alle weiteren Operationen unter N_2 ausgeführt.

b. Darstellung von $C_5H_5CrBr_2 \cdot OC_4H_8$

0.65 g des so erhaltenen Rohproduktes werden unter N_2 in einer Zweischenkelfritte mit 10 ml abs. Tetrahydrofuran kurz zum Sieden erhitzt und über die G3-Fritte filtriert; den Rückstand behandelt man in gleicher Weise mit weiteren 5 ml Tetrahydrofuran. Aus dem tiefblauen Filtrat kristallisiert beim Erkalten bereits ein Teil des THF-Adduktes aus. Zur Herabsetzung der

Löslichkeit versetzt man mit 45 ml abs. Pentan, worauf die Verbindung in blauen Flocken ausfällt. Die überstehende Lösung ist nur noch schwach blaugrün gefärbt und enthält praktisch kein Produkt mehr. Nach Filtration über die G3-Fritte, mehrmaligem Waschen mit abs. Pentan und Trocknen i. Vak. bleiben 0.45 g $C_5H_5CrBr_2 \cdot OC_4H_8$ als feine, dunkelblaue Kristalle zurück.

$C_5H_5CrBr_2 \cdot OC_4H_8$ (349.04):

Ber.	C 30.97	H 3.75	Cr 14.90	Br 45.79
Gef.	C 31.47	H 3.85	Cr 14.85	Br 45.07

c. Darstellung von $C_5H_5CrBr_2 \cdot P(C_6H_5)_3$

In einer Zweischenkelfritte gibt man zu einer Suspension von 0.2 g (0.00057 Mol) $C_5H_5CrBr_2 \cdot OC_4H_8$ in 10 ml abs. Benzol 0.5 g (0.0019 Mol) Triphenylphosphin. Beim Erwärmen geht die zuvor in Benzol nahezu unlösliche THF-Verbindung mit tiefblauer Farbe in Lösung. Man filtriert noch heiß über die G3-Fritte und versetzt die blaue Lösung mit 30 ml abs. Pentan. Die ausfallenden, leuchtend blauen Kristalle werden abfiltriert und mehrmals mit Pentan gewaschen. Nach Trocknung i. Vak. beträgt die Ausbeute 0.2 g $C_5H_5CrBr_2 \cdot P(C_6H_5)_3$, entspr. 65% d. Th. bezogen auf die THF-Verbindung.

In gleicher Weise kann man den Triphenylphosphinkomplex auch durch Umsetzung des unter a. erhaltenen Rohproduktes mit einer benzolischen Lösung von $P(C_6H_5)_3$ erhalten.

$C_5H_5CrBr_2 \cdot P(C_6H_5)_3$ (539.22):

Ber.	C 51.23	H 3.74
Gef.	C 51.49	H 3.88

d. Darstellung von $C_5H_5CrBr_2 \cdot NC_5H_5$

0.15 g des unter a. erhaltenen Rohproduktes versetzt man in einer Zweischenkelfritte mit 5 ml trockenem Pyridin, erwärmt und filtriert über die G3-Fritte. Den Rückstand nimmt man in gleicher Weise nochmals mit 2 ml Pyridin auf. Aus dem Filtrat läßt sich durch Zusatz von 20 ml abs. Pentan $C_5H_5CrBr_2 \cdot NC_5H_5$ in dunkelblauen Kristallen ausfällen. Diese werden abfiltriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Zur Beseitigung letzter Spuren von Pyridin erwärmt man noch i. Hochvak. kurze Zeit auf etwa 50^0.

Ausbeute: 0.15 g $C_5H_5CrBr_2 \cdot NC_5H_5$. Die Identität mit dem aus $Cr(C_5H_5)_2$ und $[C_5H_5NH]Br_3$ erhaltenen Produkt [61] wurde durch IR-Spektrum und Analyse gesichert.

$C_5H_5CrBr_2 \cdot NC_5H_5$ (356.04):

Ber. C 33.74 H 2.83
Gef. C 33.80 H 2.90.

e. Thermische Abspaltung von Tetrahydrofuran aus $C_5H_5CrBr_2 \cdot OC_4H_8$

Eine Probe des unter b. erhaltenen $C_5H_5CrBr_2 \cdot OC_4H_8$ wird 3 Stunden lang bei 80^0 dem Hochvakuum ausgesetzt. Die blaue Farbe des THF-Adduktes geht dabei allmählich in die vom Rohprodukt bekannte, blaugrüne Färbung über. In einer zwischengeschalteten, mit flüssiger Luft gekühlten Falle läßt sich das abgespaltene Tetrahydrofuran auskondensieren und qualitativ identifizieren. Das erhaltene blaugrüne, amorphe Pulver kommt in seiner Zusammensetzung dem als Zwischenprodukt angenommenen "$C_5H_5CrBr_2$" recht nahe.

"$C_5H_5CrBr_2$" (276.94):

Ber. C 21.69 H 1.82
Gef. C 22.50 H 2.25

24. Darstellung von Chrom-Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung $C_5H_5CrJ_2 \cdot$Donor

a. Umsetzung von $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ mit Allyljodid

Wie unter 23 a. beschrieben, werden unter N_2 0.65 g (0.00161 Mol) $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$, 75 ml abs. Hexan und 4 ml Allyljodid unter Rühren 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Wenn kein CO mehr entwickelt wird, läßt man abkühlen und filtriert über eine G3-Fritte. Der graugrüne Rückstand wird mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet.
Ausbeute: 0.95 g graugrünes Rohprodukt.

b. Darstellung von $C_5H_5CrJ_2 \cdot OC_4H_8$

0.35 g des unter a. erhaltenen Rohproduktes werden in einem Zweischenkelgefäß mit 5 ml abs. Tetrahydrofuran erhitzt. Man filtriert ab und versetzt die so erhaltene, tief dunkelgrüne Lösung mit 30 ml abs. Pentan. Das THF-Addukt

kristallisiert in dunkelgrünen, fast schwarzen Kristallen aus, die abfiltriert, mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden.
Ausbeute: 0.3 g $C_5H_5CrJ_2 \cdot OC_4H_8$.

$C_5H_5CrJ_2 \cdot OC_4H_8$ (443.03)

Ber. C 24.40 H 2.96
Gef. C 24.52 H 2.97

c. Darstellung von $C_5H_5CrJ_2 \cdot P(C_6H_5)_3$

0.3 g des unter a. erhaltenen Rohproduktes werden mit einer Lösung von 0.5 g Triphenylphosphin in 10 ml abs. Benzol unter Erwärmen behandelt. Die tiefgrüne Lösung wird über eine G3-Fritte abfiltriert und das Filtrat mit 50 ml Pentan versetzt. Die durch Filtration erhältlichen, dunkelgrünen Kristalle werden in wenig Benzol unter Erwärmen gelöst, über eine G3-Fritte filtriert und im Filtrat erneut mit Pentan ausgefällt, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet.
Ausbeute: 0.25 g $C_5H_5CrJ_2 \cdot P(C_6H_5)_3$.

$C_5H_5CrJ_2 \cdot P(C_6H_5)_3$ (633.23):

Ber. C 43.62 H 3.18
Gef. C 44.10 H 2.99.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Anwendung von UV-Licht als Anregungsmittel konnte eine Methode ausgearbeitet werden, die es gestattet, in reine und gemischte Metall-Carbonylverbindungen unter Ersatz von CO-Gruppen olefinische Systeme als Liganden einzuführen. Der besondere Vorteil dieser Arbeitsweise liegt darin, daß sie auf tiefsiedende, acyclische Olefine wie Butadien(1.3) und sogar Äthylen angewendet werden kann. Auf diese Weise gelang es u.a., erstmals Komplexe des Butadiens am Vanadin, Molybdän und Kobalt sowie einen Äthylenkomplex des Chroms darzustellen.

In der 5. Nebengruppe wurde, ausgehend von $C_5H_5V(CO)_4$, nach der allgemeinen Reaktionsgleichung

$$C_5H_5V(CO)_4 + \text{Dien(1.3)} \xrightarrow{UV} C_5H_5V[\text{Dien(1.3)}](CO)_2 + 2\,CO$$

Butadien(1.3), Cyclohexadien(1.3) und 2.3-Dimethyl-butadien(1.3) mit Vanadin zur Komplexbildung gebracht. $C_5H_5VC_4H_6(CO)_2$, $C_5H_5VC_6H_8(CO)_2$ und $C_5H_5VC_6H_{10}(CO)_2$ stellen dunkelrote, diamagnetische, recht stabile Substanzen dar, die sich im Hochvakuum sublimieren lassen. Nimmt man die Aufnahme der 4 π-Elektronen des olefinischen Liganden in die Elektronenschale des Zentralmetalls an, so handelt es sich um edelgaskonfigurierte Durchdringungskomplexe des einwertigen, formal siebenfach koordinierten Vanadins.

In der 6. Nebengruppe führte am Beispiel des $Mo(CO)_6$ die Umsetzung mit Butadien(1.3) unter UV-Anregung zur Substitution von 4 CO-Gruppen unter Bildung von $(C_4H_6)_2Mo(CO)_2$. Dieses bildet bernsteingelbe, diamagnetische, leicht flüchtige Kristalle und wurde auch noch auf dem Wege der Umsetzung von Mesitylen-molybdän-tricarbonyl mit Butadien durch Verdrängung des Sechsrings und eines CO-Liganden erhalten.

Das zweikernige $Co_2(CO)_8$ ließ sich unter UV-Anregung nach

$$[Co(CO)_4]_2 + 2\,\text{Dien} \xrightarrow{UV} [\text{Dien}Co(CO)_2]_2 + 4\,CO$$

mit Butadien(1.3) und 2-Methyl-butadien(1.3) zur Umsetzung bringen. Kupferfarbenes $[C_4H_6Co(CO)_2]_2$ und rotbraunes $[C_5H_8Co(CO)_2]_2$ sind gemäß ihrer dimeren Struktur nicht flüchtig, jedoch in organischen Lösungsmittel leidlich

löslich. Bei erhöhter Temperatur zerfallen sie unter Metallabscheidung. Nach IR-Untersuchungen liegt in den Komplexen das Brückensystem des Di-kobalt-octacarbonyls unverändert vor, d.h. durch das Olefin sind jeweils zwei endständige CO-Gruppen substituiert worden. Da beide Komplexe diamagnetisch sind, ist neben dem Vorliegen zweier Carbonylbrücken eine zusätzliche Kobalt-Kobalt-Bindung anzunehmen.

NMR- und IR-Untersuchungen an den genannten Olefin-Komplexen bestätigen das Auftreten π-gebundener, olefinischer Liganden. Die offenkettigen Diene Butadien(1.3), 2-Methyl-butadien(1.3) und 2.3-Dimethyl-butadien(1.3) liegen in den jeweiligen Komplexen mit großer Wahrscheinlichkeit in ihrer cis-Form vor, wie es für das schon länger bekannte $C_4H_6Fe(CO)_3$ röntgenographisch nachgewiesen worden ist.

Im Gegensatz dazu handelt es sich bei dem aus $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ und Butadien(1.3) unter dem Einfluß von UV-Licht gebildeten "$CrC_{11}H_{12}O_2$" nicht um einen Butadien-Komplex. Auf Grund des NMR- und IR-Spektrums wurde dieses als ein π-Cyclopentadienyl-π-crotyl-chrom(II)-dicarbonyl identifiziert. Das bedeutet, daß sich Butadien(1.3) im Zuge der Komplexbildung durch Wasserstoff-Aufnahme in das 4 π-Elektronensystem des Crotyl-Anions umgewandelt hat. $C_5H_5CrC_4H_7(CO)_2$ stellt somit einen weiteren Vertreter der in letzter Zeit zahlreich bekannt gewordenen "π-dienyl-π-enyl"-Komplexe dar. Die gelben, recht beständigen Kristalle sind in organischen Solvenzien gut löslich und lassen sich im Hochvakuum unzersetzt sublimieren.

Untersuchungen im System $CrCl_3$/Cyclohexadien(1.3)/C_2H_5MgBr unter UV-Bestrahlung ergaben überraschenderweise die Bildung von Di-benzol-chrom. Diese neuartige Synthese könnte bei Verwendung geeigneter Cyclohexadien-Derivate eine Möglichkeit zur Darstellung von bisher unbekannten, substituierten Homologen des Di-benzol-chroms bieten.

Die drucklose Umsetzung von Mesitylen-chrom-tricarbonyl mit Äthylen führte unter UV-Lichtbestrahlung nach

$$C_6H_3(CH_3)_3Cr(CO)_3 + C_2H_4 \xrightarrow{UV} C_6H_3(CH_3)_3CrC_2H_4(CO)_2 + CO$$

zum ersten Äthylen-Komplex des Chroms. $C_6H_3(CH_3)_3CrC_2H_4(CO)_2$ muß auf Grund der NMR- und IR-Untersuchungen als edelgaskonfigurierter Durchdringungskomplex des sechsfach koordinierten, nullwertigen Chroms aufgefaßt werden; Äthylen in komplexer Bindung konnte eindeutig nachgewiesen

werden. Die diamagnetischen, leuchtend roten Kristalle lassen sich nur unter teilweiser Zersetzung sublimieren. Bei Raumtemperatur sind sie auch gegen Sauerstoff ziemlich stabil, weisen jedoch schwache Lichtempfindlichkeit auf. In organischen Medien ist der Äthylen-Komplex gut löslich; die roten Lösungen zersetzten sich bei Luftzutritt sowie bei Temperaturerhöhung über etwa 50^0.

Versuche zur Darstellung eines Äthylen-Komplexes mittels Halogenid-Abzug verliefen an der Nitrosylverbindung $C_5H_5Cr(NO)_2Cl$ negativ. Dagegen gelang durch eine CO-Druckreaktion gemäß

$$C_5H_5Cr(NO)_2Cl + AlCl_3 + CO \longrightarrow [C_5H_5Cr(NO)_2CO]AlCl_4$$

die Umsetzung zu einem carbonylhaltigen Kation, das in Gestalt des Hexafluorophosphates $[C_5H_5Cr(NO)_2CO]PF_6$ isoliert und identifiziert werden konnte. Der kationische, edelgaskonfigurierte Komplex ist isoelektronisch mit dem bereits länger bekannten, neutralen $C_5H_5CrNO(CO)_2$.

Neue Ergebnisse wurden ferner auf dem Gebiet der Cyclopentadienyl-Halogen-Komplexe des Vanadins und Chroms erhalten.

Am $C_5H_5V(CO)_4$ konnte der bereits länger bekannten Decarbonylierung durch HX/O_2-Gemische zu $C_5H_5VOX_2$ eine decarbonylierende Oxydation mit elementarem Halogen zur Seite gestellt werden, die nach

$$2\ C_5H_5V(CO)_4 + 3\ X_2 \xrightarrow[(X = Cl,\ Br)]{} 2\ C_5H_5VX_3 + 8\ CO$$

unter Bildung von Komplexen des vierwertigen Vanadins verläuft. $C_5H_5VCl_3$ und $C_5H_5VBr_3$ stellen äußerst luftempfindliche, paramagnetische Substanzen violetter bzw. dunkelgrüner Färbung dar, die in polaren Medien löslich und im Hochvakuum sublimierbar sind. Durch Halogenüberschuß sind sie in einem reversiblen Gleichgewicht ineinander überführbar; mit Sauerstoff reagieren sie zu den bereits erwähnten Oxy-dihalogeniden $C_5H_5VOX_2$, von Wasser werden sie rasch zersetzt.

Die direkte Darstellung des Trichlorids durch Umsetzung von VCl_4 mit einem Mol NaC_5H_5 gelang nicht. Vielmehr zeigte es sich, daß in jedem Fall zwei Cyclopentadienyl-Ringe an das zentrale Vanadin gebunden werden: mit steigendem NaC_5H_5-Überschuß entsteht als Hauptprodukt der Reaktion grünes $(C_5H_5)_2VCl_2$, blaues $(C_5H_5)_2VCl$ bzw. violettes $(C_5H_5)_2V$. Das luftempfindliche,

paramagnetische, sublimierbare Monochlorid des dreiwertigen Vanadins, von dem bisher nur ein Kation in wässriger Lösung beschrieben worden war, wurde näher untersucht und charakterisiert. Es ist auch durch Umsetzung von $V(C_5H_5)_2$ mit gasförmigem Chlorwasserstoff zugänglich und geht bei Luftzutritt in das vierwertige $(C_5H_5)_2VCl_2$ über.

Bei Umsetzungen von $[C_5H_5Cr(CO)_3]_2$ mit Allylhalogeniden erwiesen sich Allylbromid und Allyljodid als Halogenierungsmittel, die unter völliger Decarbonylierung zur Bildung einer halogenierten Zwischenstufe führten. Für die dabei entstehenden Zwischenkomplexe konnte auf Grund der Analyse, des IR-Spektrums und des reaktiven Verhaltens die Zusammensetzung "$C_5H_5CrX_2$" (X = Br bzw. J) wahrscheinlich gemacht werden. Durch Umsetzung derselben mit geeigneten Donorsystemen erhält man Komplexe des sechsfach koordinierten Chrom(III). Näher untersucht wurden vor allem die mit Tetrahydrofuran, Pyridin oder Triphenylphosphin als Donor gebildeten, paramagnetischen Addukte, von denen die letzteren durch die starke Donorwirkung des $P(C_6H_5)_3$ am stabilsten sind. Die Farbe der Komplexe wird offensichtlich in erster Linie durch den Halogen-Liganden bestimmt: Die Bromide $C_5H_5CrBr_2 \cdot OC_4H_8$, $C_5H_5CrBr_2 \cdot NC_5H_5$ und $C_5H_5CrBr_2 \cdot P(C_6H_5)_3$ stellen blaue bis dunkelblaue Substanzen dar, die Jodide $C_5H_5CrJ_2 \cdot OC_4H_8$ und $C_5H_5CrJ_2 \cdot P(C_6H_5)_3$ sind dunkelgrün gefärbt.

Literaturverzeichnis

1) L.MOND, C.LANGER u. F.QUINCKE, J.Chem.Soc. 57, 749 (1890)

2) E.O.BRIMM, H.A.LYNCH u. W.S.SESNY, J.Am.Chem.Soc. 76, 3831 (1954)

3) a. G.NATTA, R.ERCOLI, F.CALDERAZZO, A.ALBEROLA, P.CORRADINI u. G.ALLEGRA, Rend.Acc.Naz.Lincei (8) 27, 107 (1959)

b. R.J.PRUETT u. J.E.WYMAN, Chem. and Ind. 1960, 119

4) vgl. W.HIEBER in "Naturforschung und Medizin in Deutschland" 1939-1946 (FIAT Reviews), Band 24, Anorganische Chemie, S. 108 ff, Dietrichsche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden (1948) Herausgeber W.KLEMM

5) a. T.J.KEALY u. P.L.PAUSON, Nature 168, 1039 (1951)

b. S.A.MILLER, J.A.TEBBOTH u. L.F.TREMAINE, J.Chem.Soc. 1952, 632

6) E.O.FISCHER u. W.HAFNER, Z.Naturforschg. 10b, 665 (1955)

7) vgl. E.O.FISCHER u. H.P.FRITZ, "Compounds of Aromatic Ring Systems and Metals" in "Recent Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Bd. 1, S. 55 ff, Academic Press, New York (1959); Herausgeber: H.J.EMELEUS u. A.G.SHARPE.

und G.WILKINSON u. F.A.COTTON, "Cyclopentadienyl and Arene Metal Compounds" in "Progress in Inorganic Chemistry", Vol. 1, S. 1 ff, Interscience Publishers, New York (1959); Herausgeber F.A.COTTON

8) Siehe G.E.COATES, "Organo-Metallic Compounds", 2.Auflage, Methuen u. Co., London (1960)

9) P.L.PAUSON, Proc.Chem.Soc. 1960, 297

10) H.REIHLEN, A.GRUHL, G.v.HESSLING u. O.PFRENGLE, Liebigs Ann. Chem. 482, 161 (1930)

11) B.F.HALLAM u. P.L.PAUSON, J.Chem.Soc. 1958, 642

12) M.J.S.DEWAR, Bull.Soc.Chim.France 18, C 79 (1951)

13) J.CHATT u. L.A.DUNCANSON, J.Chem.Soc. 1953, 2939

14) O.S.MILLS u. G.ROBINSON, Proc.Chem.Soc. 1960, 421

15) E.O.FISCHER, Vortrag ICCC 1959, London

16) E.O.FISCHER u. W.FRÖHLICH, Chem.Ber. 92, 2995 (1959)

17) R.B.KING, T.A.MANUEL u. F.G.A.STONE, J.Inorg.Nucl.Chem. 16, 233 (1961)

18) E.O.FISCHER, C.PALM u. H.P.FRITZ, Chem.Ber. 92, 2645 (1959)

19) E.O.FISCHER u. C.PALM, Z.Naturforschg. 14b, 598 (1959)

20) a. T.A.MANUEL u. F.G.A.STONE, Proc.Chem.Soc. 1959, 90

b. A.NAKAMURA u. N.HAGIHARA, Bull.Chem.Soc.Japan 32, 880 (1959)

c. M.D.RAUSCH u. G.N.SCHRAUZER, Chem. and Ind. 1959, 957

21) A.NAKAMURA u. N.HAGIHARA, Bull.Chem.Soc.Japan 33, 425 (1960)

22) H.P.FRITZ u. H.KELLER, Z.Naturforschg. 16b, 348 (1961)

23) E.W.ABEL, M.A.BENNETT, R.BURTON u. G.WILKINSON, J.Chem.Soc. 1958, 4559

24) R.BURTON, M.L.H.GREEN, E.W.ABEL u. G.WILKINSON, Chem. and Ind. 1958, 1592

25) R.BURTON, L.PRATT u. G.WILKINSON, J.Chem.Soc. 1961, 594

26) R.PETTIT, J.Am.Chem.Soc. 81, 1266 (1959)

27) M.A.BENNETT, L.PRATT u. G.WILKINSON, J.Chem.Soc. 1961, 2037

28) G.EYBER, Z.Phys.Chem. (A) 144, 1 (1929)
H.W.THOMPSON u. A.P.GARRATT, J.Chem.Soc. 1934, 524
G.MILAZZO u. G.SCHEIBE, Z.Phys.Chem. (B) 31, 431 (1936)

29) E.SPEYER u. H.WOLF, Chem.Ber. 60, 1424 (1927)

30) H.REIHLEN, A.GRUHL u. G.v.HESSLING, Liebigs Ann.Chem. 472, 268 (1929)

31) H.W.STERNBERG, R.MARKBY u. J.WENDER, Chem. and Ind. 1959, 1381

32) W.STROHMEIER u. R.MÜLLER, Z.Phys.Chem. (NF) 28, 112 (1961)

33) W.STROHMEIER u. K.GERLACH, Chem.Ber. 93, 2087 (1960)
W.STROHMEIER u. K.GERLACH, Z.Naturforschg. 15b, 413 (1960)
W.STROHMEIER, K.GERLACH u. G.MATTHIAS, Z.Naturforschg. 15b, 621 (1960)

34) W.STROHMEIER, G.MATTHIAS u. D.v.HOBE, Z.Naturforschg. 15b, 813 (1960)

35) W.STROHMEIER, K.GERLACH u. D.v.HOBE, Chem.Ber. 94, 164 (1961)

36) W.STROHMEIER u. K.GERLACH, Z.Naturforschg. 15b, 622 (1960)
W.STROHMEIER u. G.SCHÖNAUER, Chem.Ber. 94, 1346 (1961)

37) W.STROHMEIER u. K.GERLACH, Z.Naturforschg. 15b, 675 (1960)

38) W.STROHMEIER u. D.v.HOBE, Z.Naturforschg. 16b, 402 (1961)

39) M.HERBERHOLD, Diplomarbeit Univ. München (1961)

40) W.STROHMEIER u. K.GERLACH, Chem.Ber. 94, 398 (1961)
W.STROHMEIER u. D.v.HOBE, Chem.Ber. 94, 761 (1961)

41) a. E.O.FISCHER u. W.HAFNER, Z.Naturforschg. 9b, 503 (1954)
b. E.O.FISCHER u. S.VIGOUREUX, Chem.Ber. 91, 2205 (1958)

42) R.B.KING u. F.G.A.STONE, J.Am.Chem.Soc. 81, 5263 (1959)

43) E.O.FISCHER u. H.P.KÖGLER, Chem.Ber. 90, 250 (1957)

44) a. H.P.FRITZ, Chem.Ber. 92, 780 (1959)
b. H.P.FRITZ u. R.SCHNEIDER, Chem.Ber. 93, 1171 (1960)

45) E.O.FISCHER u. W.FRÖHLICH, Z.Naturforschg. 15b, 266 (1960)

46) H.P.KÖGLER, Dissert. TH München 1958

47) L.MOND, H.HIRTZ u. M.D.COWAP, Z.anorg.allg.Chem. 68, 207 (1910)

48) J.W.CABLE, R.S.NYHOLM u. R.K.SHELINE, J.Am.Chem.Soc. 76, 3373 (1954)

49) R.A.FRIEDEL, J.WENDER, S.L.SHUFLER u. H.W.STERNBERG, J.Am.Chem.Soc. 77, 3951 (1955)

50) H.GREENFIELD, H.W.STERNBERG, R.A.FRIEDEL, J.H.WOTIZ, R.MARKBY u. J.WENDER, J.Am.Chem.Soc. 78, 120 (1956)

51) E.O.FISCHER u. R.JIRA, Z.Naturforschg. 9b, 618 (1954)

T.S.PIPER, F.A.COTTON u. G.WILKINSON, J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 165 (1955)

52) P.CHINI u. R.ERCOLI, Gaz.Chim.It. 88, 1170 (1958)

E.O.FISCHER u. O.BECKERT, Angew.Chem. 70, 744 (1958)

53) E.WEISS u. W.HÜBEL, J.Inorg.Nucl.Chem. 11, 42 (1959)

54) W.G.SLY, J.Am.Chem.Soc. 81, 18 (1959)

55) H.B.JONASSEN, R.I.STEARNS, J.KENTTAMAA, D.W.MOORE u. A.G.WHITTAKER, J.Am.Chem.Soc. 80, 2586 (1958)

56) C.L.ALDRIDGE, H.B.JONASSEN u. E.PULKKINEN, Chem. and Ind. 1960, 374

57) R.F.HECK u. D.S.BRESLOW, J.Am.Chem.Soc. 82, 750 (1960)

58) W.D.MOORE, H.B.JONASSEN u. T.B.JOYNER, Chem. and Ind. 1960, 1304

59) G.WINKHAUS u. G.WILKINSON, J.Chem.Soc. 1961, 602

60) O.S.MILLS u. G.ROBINSON, Proc.Chem.Soc. 1959, 156

61) E.WEISS, Dissert. TH München 1956

62) H.S.GUTOWSKY, M.KARPLUS u. D.M.GRANT, J.Chem.Phys. 31, 1278 (1959)

63) E.O.FISCHER u. H.P.FRITZ, Angew.Chem. 73, 353 (1961)

64) J.SEEHOLZER, Dissert. TH München 1960

E.O.FISCHER u. J.SEEHOLZER, Z.anorg.allg.Chem. 312, 244 (1961)

65) W.FRÖHLICH, Dissert. Univ. München 1961

66) J.MÜLLER, Univ. München, unveröffentl.

67) E.O.FISCHER u. W.HAFNER, Z.Naturforschg. 10b, 140 (1955)

68) F.C.WILSON u. D.P.SHOEMAKER, J.Chem.Phys. 27, 809 (1957)

69) A.D.HEL'MAN, Compt.rend.Acad.Sci.U.R.S.S. 23, 532 (1939)

70) E.O.FISCHER u. K.ULM, Z.Naturforschg. 15b, 59 (1960)

71) E.O.FISCHER u. H.WERNER, Chem.Ber. 92, 1423 (1959)

72) E.O.FISCHER u. H.WERNER, Tetrah.Letters No 1, 17 (1961)

M.DUBECK u. A.H.FILBEY, J.Am.Chem.Soc. 83, 1257 (1961)

73) H.P.FRITZ, H.KELLER u. E.O.FISCHER, Naturw. 48, 518 (1961)

74) E.J.LANPHER, J.Am.Chem.Soc. 79, 5578 (1957)

75) G.BÜRGER, Dissert. Univ. München 1962

76) W.R.McCLELLAN, H.H.HOEHN, H.N.CRIPPS, E.L.MUETTERTIES u. B.W.HOWK, J.Am.Chem.Soc. 83, 1601 (1961)

77) H.P.FRITZ, Chem.Ber. 94, 1217 (1961)

78) B.L.SHAW, Proc.Chem.Soc. 1960, 247

79) E.O.FISCHER u. G.BÜRGER, Chem.Ber. 94, 2409 (1961)

80) L.NIGAM, R.S.NYHOLM u. M.H.B.STIDDARD, J.Chem.Soc. 1960, 1806

81) K.ULM, Dissert. Univ. München 1961

82) F.A.COTTON, H.STAMMREICH u. G.WILKINSON, J.Inorg.Nucl.Chem. 9, 3 (1959)

83) W.C.ZEISE, Pogg.Ann. 9, 632 (1827)
W.C.ZEISE, Pogg.Ann. 21, 497 (1831)

84) R.N.KELLER, Chem.Rev. 28, 229 (1941)

85) J.CHATT, J.Chem.Soc. 1949, 3340

86) P.PFEIFFER, "Organische Molekülverbindungen", Verlag Ferd. Enke Stuttgart 1927, S. 209

87) J.S.ANDERSON, J.Chem.Soc. 1934, 971

88) M.S.KHARASCH u. T.A.ASHFORD, J.Am.Chem.Soc. 58, 1735 (1936)

89) S.WINSTEIN u. H.J.LUCAS, J.Am.Chem.Soc. 60, 814 (1938)

90) P.R.H.ALDERMAN, P.G.OSTOW u. J.M.ROWE, Act.Christ. 13, 149 (1960)

91) H.P.KÖGLER u. E.O.FISCHER, Z.Naturforschg. 15b, 676 (1960)

92) G.NATTA, R.ERCOLI u. F.CALDERAZZO, Chim. e Ind. 40, 1003 (1960)

93) E.O.FISCHER u. K.FICHTEL, Chem.Ber. 94, 1200 (1961)

94) K.FICHTEL, Dissert. Univ. München 1961

95) E.O.FISCHER u. K.ÖFELE, Angew.Chem. 73, 581 (1961)

96) T.S.PIPER u. G.WILKINSON, J.Inorg.Nucl.Chem. 2, 38 (1956)

97) T.S.PIPER u. G.WILKINSON, J.Inorg.Nucl.Chem. 3, 104 (1956)

98) E.O.FISCHER, K.FICHTEL u. K.ÖFELE, Chem.Ber. im Erscheinen

99) a. L.J.BELLAMY, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen and Co. Ltd., London, 2. Auflage 1958, S. 130
b. A.H.NIELSEN u. W.GORDY, Phys. Rev. 56, 781 (1939)

100) E.O.FISCHER, O.BECKERT, W.HAFNER u. H.O.STAHL, Z.Naturforschg. 10b, 598 (1955)

101) T.S.PIPER, F.A.COTTON u. G.WILKINSON, J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 165 (1955)

102) E.O.FISCHER u. S.VIGOUREUX, Chem.Ber. 91, 1342 (1958)

103) R.SCHNEIDER, Diplomarbeit Univ. München 1960

104) R.D.GORSICH, J.Am.Chem.Soc. 80, 4744 (1958)

105) G.WILKINSON u. J.M.BIRMINGHAM, J.Am.Chem.Soc. 76, 4281 (1954)

106) H.J.de LIEFDE MEIJER, M.J.JANSSEN u. G.J.M. van der KERK, Chem. and Ind. 1960, 119

idem, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, T.80, 831 (1961)

107) G.NATTA, P.PINO, G.MANZANTI u. U.GIANNINI, J.Am.Chem.Soc. 79, 2975 (1957)

108) H.D.KAESZ, R.B.KING u. F.G.A.STONE, Z.Naturforschg. 15b, 682 (1960)

109) vgl. auch J.C.THOMAS, Chem. and Ind. 1956, 1388

Lebenslauf

Persönliche Daten: Geboren am 6.4.1934 in Teplitz-Schönau/Sudtl. als Sohn des Rechtsanwalts Dr. Alois Kuzel und seiner Ehefrau Frieda, geb. Fleck.

Schulen: Volksschule in Teplitz-Schönau 1940-1944
Humanistisches Gymnasium in Teplitz-Schönau 1944/45
Humanistisches Gymnasium in Fürth/Bay. ab 1946
Reifeprüfung: 14.7.1953

Studium: Chemie ab Wintersemester 1953/54 an der Universität München
Diplomchemiker-Vorprüfung 14.12.1956
Diplomchemiker-Hauptprüfung 4.6.1959
Anschließend Anfertigung von Diplom- und Doktorarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer am Institut für anorganische Chemie der Universität München.